



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 94 10 4896

| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
|---|---|--|--|
| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. 8) |
| P, A | US-A-5 202 413 (M. SPINU) * claims 1,5,9; example 1 * --- | 1,3,7, 13,14, 16,17 | C08G63/91 C08G63/60 |
| A | EP-A-0 115 403 (ETHICON INC.) * page 11, line 1 - page 13, line 7; claims 1,6,7,10,11 * --- | 1,4,8, 13,17 | |
| A | DATABASE WPI Week 7409, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-16776V & JP-B-49 006 554 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD) 14 February 1974 * abstract * ----- | 1,4,8, 12,15,17 | |
| | | | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. 8) |
| | | | C08G |
| The present search report has been drawn up for all claims | | | |
| Place of search BERLIN | | Date of completion of the search 30 June 1994 | Examiner Angiolini, D |
| CATEGORY OF CITED DOCUMENTS | | | |
| X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document | | T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, not published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons A : member of the same patent family, corresponding document | |

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 9 月 27 日 (27.09.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/70846 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 63/02, 3-5-1-204 Chiba (JP). 高橋勝治 (TAKAHASHI, Kat-suji) [JP/JP]; 〒285-0831 千葉県佐倉市染井野 5-21-2 Chiba (JP). 上倉正雄 (KAMIKURA, Masao) [JP/JP]; 〒285-0043 千葉県佐倉市大蛇町 677-43 Chiba (JP). 今村彰志 (IMAMURA, Shouji) [JP/JP]; 〒285-0817 千葉県佐倉市大崎台 2-15-13 Chiba (JP). 三原 崇 (MI-HARA, Takashi) [JP/JP]; 〒285-0817 千葉県佐倉市大崎台 1-27-1-B-308 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02212
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 21 日 (21.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2000-80020 2000 年 3 月 22 日 (22.03.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下 3 丁目 35 番 58 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目 23 番 3 号 OR ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 有賀利郎 (ARIGA, Toshiro) [JP/JP]; 〒285-0817 千葉県佐倉市大崎台
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IMPACT MODIFIER AND POLYESTER COMPOSITION CONTAINING THE MODIFIER

(54) 発明の名称: 耐衝撃性付与剤及び該剤を含むポリエステル組成物

(57) Abstract: A lactic acid type polyester (III) which comprises lactic acid units (I) and polyester units (II) in a ratio of 10/90 to 90/10 by weight and has a weight-average molecular weight of 10,000 or higher and a glass transition temperature of 60°C or lower. It is less apt to bleed out from polyhydroxycarboxylic acid derivatives and imparts impact resistance while maintaining excellent flexibility and transparency.

(57) 要約:

乳酸単位 (I) 及びポリエステル単位 (II) を重量比で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲で有し、重量平均分子量が 10,000 以上で、かつ、ガラス転移温度が 60°C 以下である乳酸系ポリエステル (III) は、ポリヒドロキシカルボン酸類に対し、ブリードアウトを起こしにくく、優れた柔軟性及び透明性を維持しつつ、耐衝撃性を付与する。

WO 01/70846 A1



.

.

.

13

耐衝撃性付与剤及び該剤を含むポリエステル組成物

技術分野

本発明は、ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類に優れた耐衝撃性を付与する耐衝撃性付与剤、及び該付与剤を含有する耐衝撃性に優れるポリヒドロキシカルボン酸に関する。

背景技術

ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類は、生分解性と成形性を有するポリマーであるが、特にポリ乳酸やポリヒドロキシブチレートなどは、脆さや加工性に問題があり、工業的な用途が限定されていた。

ポリ乳酸の脆さを改善するために様々な検討が行われており、なかでも可塑剤の添加は、ポリマー改質の一般的な方法として知られ、透明性を損なわず、柔軟性を付与する方法として、早くから検討されてきた。

ポリ乳酸用の可塑剤としては、米国特許第1995970号明細書には、ポリ乳酸にジブチルフタレート及びニトロセルロースを添加して柔軟化、引き裂き強度の強化方法が開示されている。米国特許第3498957号明細書には、重合中にグリコールジエステルや二塩基酸ジエステルを添加することによりポリ乳酸の重合中の粘度を低下させる熔融時の可塑剤について開示されている。

米国特許第5180765号明細書には、ポリ乳酸に、乳酸オリゴマーやラクタイドを添加して柔軟化する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、耐熱性の低下やポリマー自身の加水分解が起こりやすくなるなどの問題が知られている。

欧州公開特許第226061号公報には、医療材料への応用として、クエン酸トリエチルなどの可塑剤を含有するポリ乳酸組成物が開示されている。

また、特開平2-117号公報には、酢酸エステル類を可塑剤として含有するポリ乳酸組成物が開示され、医療用のフィルム、ロッドなど体内埋め込み用の生体

材料の可塑化技術として有用であることが開示されている。

特開平 4 - 3 3 5 0 6 0 号公報には、ポリ乳酸と可塑剤を含む組成物、さらに詳しくは、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、リン酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、脂肪酸エステル、多価アルコールエステル、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤又はそれらの混合物等、通常の汎用樹脂用の汎用可塑剤を含むポリ乳酸組成物が開示されている。

これらの技術でポリ乳酸の柔軟化は可能であるが、可塑化されたポリ乳酸の耐熱性が大きく低下したり、柔らかい反面、衝撃強度が伴わなかったり、折り曲げ時のひび割れ性や、混練時にポリ乳酸の分子量低下を伴う等、未だに多くの問題点がある。また、これら低分子可塑剤は、プロセッシング時の可塑剤の気化や、ブリードアウトの問題が避けられなかった。

また、ポリエステル系可塑剤も十分な柔軟性は得にくく、保存時のブリードアウトも激しかった。その他の高分子系可塑剤としては、ポリカプロラクトンなどのポリエステル類や、ポリエーテル類が報告されており、特開平 8 - 1 9 9 0 5 2 号公報には、ポリエーテル類がポリ乳酸の可塑剤として有用であることが開示されており、特開平 8 - 2 8 3 5 5 7 号公報には、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルが、ポリ乳酸を主体とするポリマーの軟質化を目的とする可塑剤として有用であることが開示されている。

しかし、いずれの場合も、ポリ乳酸の衝撃強度を若干改善する量しか添加できず、大幅な軟質化を図ろうとすると低分子量の可塑剤の場合と同様に耐熱温度の低下とブリードアウトを招き、また可塑剤の種類、添加量によっては透明性も低下する。また柔軟性は付与できるものの、衝撃に対して弱く、耐クレージング性も低いという欠点があった。

特開平 9 - 1 3 7 0 4 7 号公報には、ポリ乳酸に低融点のポリエステルを共重合し、更にこれと類似な構造を有するコポリマー又はホモポリマーを添加したポリ乳酸組成物について開示されているが、得られた組成物は大きな衝撃強度を得るには至っていない。

また、融点が 1 0 0 °C 以下であっても結晶性が高く、T_g が高い脂肪族ポリエステルは、可塑剤を添加しても可塑効果や衝撃性向上の効果は低い。これは、衝

撃強度が必ずしも、添加物の融点や母体ポリマーとの構造類似性だけでは、ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類の衝撃強度改善を果たせないことを示唆している。

本発明が解決しようとする課題は、ブリードアウトを起こしにくく、優れた柔軟性、及び透明性を維持しつつ、耐衝撃性を付与できる耐衝撃性付与剤、特にポリヒドロキシカルボン酸類に有用な耐衝撃性付与剤を提供することにある。また、ブリードアウトを起こしにくく、優れた柔軟性及び透明性を維持しつつ、さらに優れた耐衝撃性を有するポリエステル組成物、該組成物を用いた成形品を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは上記の課題を解決する為に鋭意研究を行った結果、乳酸単位（I）及びポリエステル単位（II）を重量比で10：90～90：10の範囲で有し、重量平均分子量が10,000以上で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下である乳酸系ポリエステル（III）が、ポリヒドロキシカルボン酸類に対し、ブリードアウトを起こしにくく、優れた柔軟性及び透明性を維持しつつ、耐衝撃性を付与することが可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は上記課題を解決するために、乳酸単位（I）及びポリエステル単位（II）を重量比で10：90～90：10の範囲で有し、重量平均分子量が10,000以上で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下である乳酸系ポリエステル（III）からなることを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸用の耐衝撃性付与剤（IV）を提供する。

また、本発明は上記課題を解決するために、ポリヒドロキシカルボン酸（V）及び耐衝撃性付与剤を含有し、耐衝撃性付与剤が乳酸単位（I）及びポリエステル単位（II）を重量比で10：90～90：10の範囲で有し、重量平均分子量が10,000以上で、かつ、ガラス転移温度が60℃以下である乳酸系ポリエステル（III）からなることを特徴とするポリエステル組成物（VI）を提供する。

さらに、本発明は上記課題を解決するために、上記ポリエステル組成物（VI）からなる成形品を提供する。

さらにまた、本発明は上記課題を解決するために、上記ポリエステル組成物 (VI) からなるフィルムを提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の耐衝撃性付与剤 (IV) について説明する。

本発明において「耐衝撃性付与剤」とは、樹脂に添加することによって、耐衝撃性を付与することができる添加剤を意味するものとする。本発明の耐衝撃性付与剤は、ポリヒドロキシカルボン酸 (V) に添加することによって、耐衝撃性、柔軟性を付与することができる添加剤である。また、乳酸単位 (I) は、後述する乳酸成分 (I') からなる化学構造単位を指し、ポリエステル単位 (II) は、同様に、ジカルボン酸 (A) 及びジオール (B) からなるポリエステル成分 (II') からなる構造単位を指すものとする。

本発明の耐衝撃性付与剤 (IV) を構成する乳酸系ポリエステル (III) は、例えば、乳酸、ラクタイド、ポリ乳酸及びポリラクタイドからなる群から選ばれる乳酸成分 (I') と、ジカルボン酸 (A) 及びジオール (B) からなるポリエステル成分 (II') とを重量比で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲で反応させることによって製造することができる。

その際、乳酸系ポリエステル (III) が、その重量平均分子量が 10,000 以上で、かつ、ガラス転移温度を 60℃以下となるように、ジカルボン酸 (A) 及びジオール (B) の種類を選択し、かつ、それらの使用割合及び反応条件を調整すれば良い。

乳酸成分 (I') とポリエステル成分 (II') との使用割合は、重量比で、90 : 10 ~ 10 : 90 の範囲が好ましく、40 : 60 ~ 90 : 10 の範囲がさらに好ましく、50 : 50 ~ 90 : 10 の範囲がさらに好ましく、50 : 50 ~ 85 : 15 の範囲がさらに特に好ましい。

乳酸成分 (I') としては、乳酸、ラクタイド、ポリ乳酸又はポリラクタイドが挙げられる。ラクタイドは、乳酸 2 分子が環状 2 量化した化合物で、立体異性体を有するモノマーであり、L-乳酸 2 分子からなる L-ラクタイド、D-乳酸 2 分子からなる D-ラクタイド、及び D-乳酸及び L-乳酸からなる *meso*-ラ

クタイドが挙げられる。

L-ラクタイド又はD-ラクタイドのみを含む共重合体は結晶化し、高融点である。従って、用途に応じて3種類のラクタイドを種々の割合で組み合わせることにより、乳酸系ポリエステル(III)の特性を調整することができる。例えば、L/D比又はD/L比を重量比で100/0~90/10の範囲とすれば、高ガラス転移点及び高融点となるため、耐熱性を保持したまま、より優れた耐衝撃性を付与することができる。

L-乳酸又はD-乳酸は、一般に80~90%の水溶液で市販されている。本発明においては、市販の乳酸水溶液を直接用いることができる。ラクタイドと同様に、L及びD-乳酸の組成比を変えることにより、乳酸系ポリエステル(III)の融点、溶融粘性などの諸物性を調節することができる。

乳酸成分(I')としては、ポリ乳酸又はラクタイドを原料として用いることが好ましい。原料としてポリ乳酸又はラクタイドを用いた場合、得られる乳酸ポリエステル(III)はブロック共重合体となり、透明性の維持に優れ及び/又はブリードアウトの抑制を向上させつつ、優れた耐衝撃性を付与することができる。

ポリエステル成分(II')は、ジカルボン酸(A)及びジオール(B)をエステル反応させて得られる。

ジカルボン酸(A)としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸；フマル酸の如き不飽和脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸などの炭素原子数4~45のジカルボン酸(A1)が挙げられる。ジカルボン酸(A)は、これらに限定されるものではない。また、これらのジカルボン酸は2種類以上併用して用いることもできる。

これらのジカルボン酸(A)の中でも、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸又は水添ダイマー酸の如き不飽和結合を有していても良い炭素原子数4~12のジカルボン酸又は不飽和結合を有してい

ても良い炭素原子数 20～45 のジカルボン酸が好ましい。さらに、これらの中でも、炭素原子数 20～45 のダイマー酸は、この化合物を用いたポリエステル成分 (II') から誘導される乳酸系ポリエステル (III) をポリヒドロキシ酸 (V) に添加した場合に、透明性に優れ、かつ、耐衝撃性に優れたポリエステル組成物を提供できるので、特に好ましい。

ダイマー酸は、炭素原子数 12 以上の不飽和脂肪酸の熱 2 量化反応などによって生成する炭素原子数 24 以上のジカルボン酸であれば、特に制限なく使用することができるが、出発原料となるオレイン酸やトール油脂肪酸は、毒性が低いものが好ましい。熱 2 量化反応の反応機構は様々なものが提案されているが、本発明においては、加熱による Diels-Alder 環化反応が主な機構であると考えられている、分子内に脂環構造を含むダイマー酸がより好ましく用いられる。

このようなダイマー酸には、分子内に不飽和二重結合を有するものと、水添によって飽和化された脂肪酸がある。本発明の乳酸系ポリエステル (III) からなる耐衝撃性付与剤 (IV) を合成するために用いる原料としては、不飽和又は飽和のいずれのダイマー酸を用いることもできる。

ダイマー酸の市販品としては、炭素原子数 18 の脂肪族不飽和カルボン酸の 2 量体 (コグニス (Cognis) 社製のエンポール 1061、1062)、炭素原子数 18 の脂肪族飽和ダイマー酸の 2 量体 (同社製のエンポール 1008 など) などが挙げられる。これらの市販のダイマー酸には、モノマー酸やトリマー酸を若干含んでいることが多いが、このようなダイマー酸であってもよい。ダイマー酸の純度は 90% 以上が好ましく、更に 95% 以上が好ましい。いずれのダイマー酸成分も食品包装材料への使用が認められている無毒のものが好ましい。

ジカルボン酸 (A) 成分の使用割合は、ポリエステル成分 (II') の構成成分 100 重量部に対して 10 重量部以上用いることが好ましく、更に 30 重量部以上有することがより好ましい。なお、芳香族ジカルボン酸を用いたポリエステルは、ガラス転移温度 (T_g) が高くなる傾向にあるので、芳香族ジカルボン酸を用いる場合には、耐衝撃性付与剤 (IV) としての機能を損なわない程度の量と材料を選択することが好ましい。ジカルボン酸 (A) 成分の合計量に対する脂肪族ジカルボン酸の割合は、30～100 重量%の範囲が好ましい。

ジオール（B）としては、例えば、エチレングリコール、1，3－プロパンジオール、1，4－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサジオール、1，7－ヘプタンジオール、1，8－オクタンジオール、1，9－ノナンジオール、1，10－デカンジオール、1，11－ウンデカンジオール、1，12－ドデカンジオール、1，4－シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール、1，3－ブタンジオール、1，2－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3，3－ジエチル－1，3－プロパンジオール、3，3－ジブチル－1，3－プロパンジオール、1，2－ブタンジオール、1，2－ペンタンジオール、1，3－ペンタンジオール、2，3－ペンタンジオール、2，4－ペンタンジオール、2－メチル－2，4－ペンタンジオール、1，4－ペンタンジオール、1，2－ヘキサジオール、1，3－ヘキサジオール、1，4－ヘキサジオール、1，5－ヘキサジオール、n－ブトキシエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ダイマージオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、キシリレングリコール、フェニルエチレングリコールなどの炭素原子数2～45の脂肪族ジオール（B1）が挙げられる。これらのジオールは、2種類以上併用して使用することもできる。

これらのジオールの中でも、不飽和結合を有していても良い炭素原子数2～45の脂肪族ジオールが好ましく、不飽和結合を有していても良い炭素原子数2～12脂肪族ジオール又は不飽和結合を有していても良い炭素原子数20～45の脂肪族ジオールが特に好ましい。さらに、これらの中でも、炭素原子数20～45のダイマージオールを用いたポリエステル成分（II'）から誘導される乳酸系ポリエステル（III）をポリヒドロキシ酸（V）に添加した場合に、透明性に優れ、かつ、耐衝撃性に優れたポリエステル組成物を提供できるので、特に好ましい。

ダイマージオールは、ダイマー酸を還元することによって得られるジオールであり、炭素原子数20～45のものが好ましく、炭素原子数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体の還元体、炭素原子数36のダイマージオールなどがより好ましい。ダイマージオールの純度は90%以上が好ましく、更に95%以上が好

ましい。ダイマー酸とダイマージオールは各々単独で用いてもよいし、両者を併用してもかまわない。ダイマージオールの市販品としては、東亜合成化学社製の炭素原子数 18 の脂肪族不飽和カルボン酸の 2 量体を還元した炭素原子数 36 のダイマージオールが挙げられる。

ジオール (B) 成分の合計量に対する脂肪族ジオール (B1) の割合は、30 ~ 100 重量%の範囲が好ましい。また、ジオール (B) 成分の使用割合は、ポリエステル (II') の構成成分 100 重量部に対して 10 重量部以上用いることが好ましく、更に 30 重量部以上有することがより好ましい。

ポリエステル成分 (II') は、液状のものから固体状のものまでであるが、ダイマー酸、ダイマージオール、側鎖を有するプロピレングリコールや 1, 3-ブタンジオールなどの構成比が高いほど融点や流動点は低くなるため、これらからなるポリエステル成分 (II') を原料とする乳酸系ポリエステル (III) は、弾性率が低くなり、ポリヒドロキシカルボン酸に、より優れた耐衝撃性を付与することができるので、好ましい。

ジカルボン酸 (A) 及びジオール (B) をエステル反応させて得られるポリエステル成分 (II') の重量平均分子量には、特に制限がないが、2,000 以上であることが好ましく、5,000 以上であることが更に好ましく、10,000 ~ 200,000 の範囲にあることがより好ましく、20,000 ~ 150,000 の範囲にあることが更に好ましく、20,000 ~ 100,000 の範囲にあることが特に好ましい。

分子量 100,000 以上の高分子量ポリエステル成分 (II') は、ジカルボン酸 (A) 及びジオール (B) をエステル反応させて得られるポリエステルに、さらに、鎖伸長剤として酸無水物あるいはポリイソシアネートを反応させることにより、製造することができる。本発明で使用するポリエステル成分 (II') は、このようにポリイソシアネートを鎖伸長剤として用いて得られるポリイソシアネート変性ポリエステルをも包含する。

ポリエステル成分 (II') の製造方法としては、ジカルボン酸 (A) とジオール (B) とをモル比で 1 : 1 ~ 1 : 1.5 で窒素雰囲気下にて 130℃ ~ 240℃ の温度範囲で 1 時間に 5 ~ 10℃ の割合で徐々に昇温させながら攪拌して水を留

去する。4～12時間反応後、90～0.1 KPaで徐々に減圧度を上げながら過剰のジオールを留去する。2～3時間減圧後、エステル交換触媒及び酸化防止剤を添加して0.5 KPa以下で減圧しながら200～240℃で4～12時間反応させることにより、粘性の高いポリエステル成分(II')を得ることができる。

エステル交換反応時に問題となる着色を低減させるために、Ti、Sn、Zn、Mg、Al、Zr、Hf等の金属触媒をポリエステルに対して10～1000 ppm用いてエステル交換を行い、更に亜リン酸エステル化合物等の酸化防止剤を10～1000 ppm添加する方法が好ましい。

金属触媒としては、例えば、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンオキシアセチルアセトナート、オクタン酸スズ、2-エチルヘキサン酸スズ、アセチルアセトナート亜鉛、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、4塩化ジルコニウム、4塩化ハフニウム、4塩化ハフニウムTHF錯体等が挙げられる。

上述の製造方法により得られたポリエステルを、さらに熔融粘性低減のためポリエステルを分岐状にしたり、ポリエステルを更に酸無水物又は多価イソシアネート等と従来公知の方法により反応させて高分子量化することもできる。

即ち、180℃～210℃で、ポリエステルに酸無水物又は多価イソシアネートを添加し、カルボン酸無水物の場合は0.5～0.1 KPaの範囲に減圧しながら、多価イソシアネートの場合は常圧で、3時間反応を行うことにより高分子量のポリエステル成分(II')を製造することができる。このようにして得られる高分子量化したポリエステル成分(II')と乳酸成分(I')とを反応させて得られる乳酸系ポリエステル成分(III)を本発明の耐衝撃性付与剤として用いることもできる。

ポリエステルの高分子量化反応に用いる酸無水物は、1分子内に2つ以上のカルボキシル基を有する化合物のカルボン酸無水物である。そのようなカルボン酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水シクロヘキサンジカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物などが挙げられる。カルボン酸無水物は、2種以上を併用して用いることもできる。

ポリエステルの高分子量化反応に用いる多価イソシアネートは、1分子内に2

つ以上のイソシアネート基を有する化合物である。得られるウレタン結合含有ポリエステルが実質上、線状構造を有するものを得る目的の場合には、2官能性のものが好ましい。

2官能イソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 5-トリレンジイソシアネート、トルエンレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。これらの2官能イソシアネートは、2種以上を併用して用いることもできる。

更に、多価イソシアネートとして、3官能性以上のものを用いることもできる。この場合、得られたポリマー鎖はスター状になる。このようなものを得る為にはペンタエリスリトールに2官能性イソシアネートで修飾したものに代表される、多価アルコールに2官能性イソシアネートで修飾した化合物が挙げられる。

多価イソシアネートとして、数種の多価イソシアネートを併用することも可能で、少量の3官能性以上のイソシアネートを2官能性イソシアネートに併用し、ゲル化させずに反応し高分子量化させることができる。

ポリエステルと、カルボン酸無水物もしくは多価イソシアネートとの反応は、ジオール(A)とジカルボン酸(B)とのエステル重合反応が完結した直後の反応物にカルボン酸無水物もしくは多価イソシアネートを混合し、短時間熔融状態で攪拌して反応させる方法、或いは重合により得られたポリエステルの改めて添加し、熔融混合する方法でも良い。

多価イソシアネートを用いる場合、ポリエステルとイソシアネートの両者を共溶剤に溶解させ、加熱して反応させる方法が特に好ましい。これにより非常に均一にポリイソシアネートを脂肪族ポリエステル中に分散させることが出来る。ポリエステルに酸無水物もしくは多価イソシアネートを混合、反応させる温度は、通常70℃～220℃、好ましくは100℃～190℃である。

多価イソシアネートの反応に際しては、N, N-ジメチルアニリン、オクタン酸錫、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、テトライソプロピルチタネート等のエステル重合触媒、或いはウレタン触媒を使用することが好まし

い。酸無水物、多価イソシアネートの使用量は、ポリエステル (II') の 0.01 重量%~5 重量%が好ましく、更に好ましくは 0.1 重量%~1 重量%である。

ポリエステル合成の際、反応系内に酸素が入り込むと着色及び分解の原因となり、また不飽和結合を有する原料を用いる場合はゲル化の原因になりやすいので、触媒添加等の減圧を解除する際には、窒素等の不活性ガスでの置換を十分に行うことが好ましい。

次に、本発明の耐衝撃性付与剤 (IV) となる乳酸系ポリエステル (III) について説明する。

本発明の耐衝撃性付与剤 (IV) として用いられる乳酸系ポリエステル (III) は、乳酸成分 (I') と、ジカルボン酸 (A) 及びジオール (B) からなるポリエステル成分 (II') とを重量比で (I):(II) = 90:10~10:90、好ましくは 60:40~10:90、より好ましくは 50:50~10:90、特に好ましくは 50:50~15:85 で反応させて得られる乳酸系ポリエステルである。

乳酸系ポリエステル (III) は、その重量平均分子量が 10,000 以上のものが好ましい。さらに、透明性を維持させつつ及び／又はブリードアウトの抑制を向上させつつ、優れた耐衝撃性を付与するためには、重量平均分子量が 20,000~200,000 の範囲のものが好ましく、30,000~200,000 の範囲のものがより好ましく、40,000~150,000 の範囲のものが特に好ましい。

重量平均分子量が 10,000 以上の乳酸系ポリエステルとすることによって、ポリヒドロキシカルボン酸に添加した場合に、十分な可塑効果や衝撃強度を付与することができ、また、樹脂組成物の透明性を低下させることもない。一方、分子量の上限は特にないが、一般的に 20 万以下であり、使用しやすさから 150,000 以下である。

乳酸系ポリエステル (III) のガラス転移温度 (T_g) は、 -70°C ~ 60°C の範囲が好ましく、 -65°C ~ 60°C の範囲が特に好ましい。重量平均分子量が 10,000 以上で、かつ、ガラス転移温度を 60°C 以下となるように設計した本発明の耐衝撃性付与剤となる乳酸系ポリエステル (III) は、その 20°C における貯蔵弾性率 (E') が、2.5 ギガパスカル (GPa) 以下、好ましくは 0.1~

2. 0 G P aのものである。

本発明の乳酸系ポリエステル (III) の製造方法としては、例えば、

(1) ラクトイドとポリエステル成分 (II') とを、重合触媒の存在下で反応させる方法、

(2) 乳酸を重縮合してポリ乳酸を得、該ポリ乳酸をポリエステル成分 (II') 存在下で更に脱水、重縮合することによってポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得る方法、

(3) 乳酸又はラクトイドから得られたポリ乳酸とポリエステル成分 (II') とをエステル交換触媒の存在下、溶融混練することによりポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得る方法

などが挙げられる。

まず、(1) ラクトイドとポリエステル成分 (II') の共重合法について説明する。反応温度はラクトイドの着色及び分解を防ぐという点で 220℃以下、好ましくは 200℃以下、より好ましくは 180℃以下の反応温度が好ましく、ラクトイドの分解、着色を防ぐため、窒素及びアルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で反応を行うことが好ましい。また反応系内の水分の存在は好ましくない為、脂肪族ポリエステルは十分に乾燥させておく必要がある。

このような条件のもと、ポリエステル (II') とラクトイドを 100℃～220℃で混合して溶解する。この際、必要に応じてこれらの合計重量に対して 1～30 重量部、好ましくは 5～30 重量部、より好ましくは 15～30 重量部のトルエン等の非反応性の溶剤を用いてもよい。更に、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、140～220℃で重合触媒 (例えば、オクタン酸錫) をポリエステル (II') 及びラクトイドの合計量に対して 50～2000 ppm を添加する。ポリエステル (II') とラクトイドの仕込み比は、重量比でポリエステル (II') : ラクトイド = 10 : 90～90 : 10 が好ましく、より好ましくは 40 : 60～90 : 10、更により好ましくは 50 : 50～90 : 10、特に好ましいのは 50 : 50～85 : 15 である。

用いる重合触媒としては、一般にエステル化触媒、開環重合触媒として知られる触媒はいずれも使用可能であり、例えば、Sn、Ti、Zr、Zn、Ge、C

o、Fe、Al、Mn、Hf等のアルコキサイド、酢酸塩、酸化物、塩化物等が挙げられる。これらの中でも、錫粉末、オクチル酸錫、2-エチルヘキシル酸錫、ジブチルスズジラウレート、テトライソプロピルチタネート、テトラブトキシチタン、チタンオキシアセチルアセトナート、鉄(III)アセチルアセトナート、鉄(III)エトキサイド、アルミニウムイソプロポキサイド、アルミニウムアセチルアセトナートは、反応が早いので、好ましい。

次に、(2) 乳酸とポリエステル成分(II')の共重合法について説明する。乳酸を公知慣用の方法で重縮合させポリ乳酸を得た後、これにポリエステル成分(II')を加え、更に重縮合反応を行うことで乳酸系ポリエステル(III)を得ることができる。乳酸の重縮合は、様々な技術が開示されており、それらいずれかの方法で得られるポリ乳酸で良い。本発明においては、乳酸系ポリエステル(III)の分子量が1万以上であれば耐衝撃性付与効果がみられるので、ポリ乳酸の分子量は、所望の乳酸系ポリエステル(III)の分子量を考慮して、乳酸成分(I)とポリエステル成分(II')の組成比と、ポリエステル(II')の末端基数或いは分子量で適宜調整すればよい。なお、ポリ乳酸が高分子量であるほど、ポリエステル(II')添加後の共重合反応が短時間で、高分子量の乳酸系ポリエステル(III)が得られるため好ましい。

また、ポリ乳酸の分子量をより高める方法として、乳酸の重縮合時に溶媒を用いても良く、トルエン、キシレン、アニソール、ジフェニルエーテルなど水を共沸しやすい高沸点溶媒を選択使用することで、溶媒を水と共沸させ、これを乾燥剤等で脱水留去後、再度溶媒を反応系内に戻すことで重合を進める方法も可能である。この際上記で挙げた錫粉末等の重合触媒を使用すると反応が短時間になり更に好ましい。

乳酸の重縮合から得られたポリ乳酸と、ポリエステル(II')とを混合加熱して重縮合を進める際、仕込量に対して末端基量を調整するために、更にジオールやジカルボン酸を添加してもよい。重縮合の際の反応条件は、乳酸ブロックの分解、着色を防ぐため、220℃以下での反応が好ましく、分子量をより増加させるためには、上記で挙げた錫粉末、オクタン酸スズ等の重合触媒を添加して1KPa以下に減圧することが好ましい。更に、乳酸の重縮合反応時と同様に、溶媒を使

用した共沸脱水重縮合反応を行うと、より高分子量の乳酸系ポリエステル(III)が得られより好ましい。

続いて、(3) 乳酸又はラクタイドから得られたポリ乳酸とポリエステル成分(II')とをエステル交換触媒の存在下、熔融混練することによりポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得る方法について説明する。ポリ乳酸と、ポリエステル(II')とを混合加熱して、上記で挙げたオクタン酸スズ等の重合触媒存在下にエステル交換反応を行う。反応条件は、乳酸ブロックの分解、着色を防ぐため、220℃以下での反応が好ましく、更に、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、ポリ乳酸は、乳酸或いはラクタイドどちらから得られたものでも構わないが、ポリ乳酸の分子量が高いほど、高分子量の乳酸系ポリエステル(III)が得られるため好ましく、ポリ乳酸の分子量としては重量平均分子量で5万以上が好ましく、より好ましくは10万以上、更により好ましくは15万以上である。

また、ラクタイドは種々の溶剤に可溶であるため、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、クロロベンゼン等の溶媒を用いて溶解させ、上述の各製造法に供しても良い。

ところで、本発明の乳酸系ポリエステル(III)は、その両末端又は片末端の水酸基、又はカルボキシ基が、カルボン酸又はアルコールで封止されていることが好ましい。これは、乳酸系ポリエステル(III)の水酸基やカルボン酸が、ブレンド時に母体ポリマーの分子量を低下させる恐れがあり、耐衝撃性付与剤に用いる乳酸系ポリエステル(III)の末端を封止しておくことは、この分子量低下防止に効果があるためである。特に、分子量が1万以下の乳酸系ポリエステル(III)を用いる耐衝撃性付与剤の場合は、末端基数が多いので封止した方が好ましい。

さらに乳酸系ポリエステル(III)の共重合後に、溶媒により重合触媒を抽出除去するか、又は触媒失活剤により重合触媒を失活させることにより、乳酸系ポリエステル(III)の保存安定性を更に向上させることができる。

本発明の乳酸系ポリエステル(III)からなる耐衝撃性付与剤(IV)は、特にポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸(V)用の耐衝撃性付与剤として有用である。即ち、本発明の耐衝撃性付与剤(IV)は、ポリ乳酸等のポリヒドロキシカル

ボン酸類に熔融混練し、該ポリヒドロキシカルボン酸類の耐衝撃性を向上させる為に用いられる。この熔融混練の際、それらポリヒドロキシカルボン酸（V）や乳酸系ポリエステル（III）中に残存する重合触媒が逆反応し分解促進する場合があるため、これを防止する為に、これらの製造の際用いた重合触媒を除去又は失活させておくことが好ましい。

重合触媒を除去する具体的方法には、メタノール／塩酸水溶液、アセトン／塩酸水溶液或いはこれらの混合液に、乳酸系ポリエステルの樹脂ペレットをつけ込んだり、乳酸系ポリエステルを溶液状態で上記溶液に混合してポリマーを沈殿化させながら洗浄するような方法が挙げられる。このような方法により、微量な残留モノマーや、オリゴマーなども同時に洗浄除去することが可能である。

また、乳酸系ポリエステル（III）の製造もしくは製造後に触媒失活剤を添加して重合触媒を失活させることができる。触媒失活剤は、通常、キレート様の形態で乳酸系ポリエステル中の重合触媒に付着し乳酸系ポリエステルに含有されるが、更に溶剤洗浄等により除去してもよい。

触媒失活剤の添加量は、乳酸系ポリエステル（III）の製造の際に用いる触媒の種類、反応条件によって異なるが、用いられた重合触媒を失活させる量であれば良く、乳酸系ポリエステル重合反応終了後のポリマー取り出し前や混練時に、通常、使用触媒1重量部に対し、0.001～10重量部、好ましくは、0.1～5重量部、より好ましくは0.5～3重量部を添加する。また製造された乳酸系ポリエステルに、触媒失活剤を添加、混練してもよい。

本発明に用いる触媒失活剤は、特にキレート化剤及び／又は酸性リン酸エステル類が好ましい。キレート化剤としては、特に限定されないが、例えば、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、しゅう酸、リン酸、ピロリン酸、アリザリン、アセチルアセトン、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、カテコール、4-*t*-ブチルカテコール、L（+）-酒石酸、DL-酒石酸、グリシン、クロモトロップ酸、ベンゾイルアセトン、クエン酸、没食子酸、ジメルカプトプロパノール、トリエタノールアミン、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ジトルオイル酒石酸、ジベンゾイル酒石酸が挙げられる。

また、酸性リン酸エステル類は、ヒドロキシカルボン酸系ポリエステル中に含有される触媒の金属イオンと錯体を形成し、触媒活性を失わせ、ポリマー鎖の切断抑制効果を示す。酸性リン酸エステル類としては、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸など及びその混合物を指すものである。

酸性リン酸エステル類としては、例えば、米国特許第5686540号明細書に挙げられるような従来公知の酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸等及びその混合物が挙げられる。酸性リン酸エステル類成分は有機溶剤との溶解性がよいため作業性に優れ、乳酸系ポリエステルとの反応性に優れ、重合触媒の失活に優れた効果を示す。

上記した何れの乳酸系ポリエステル(III)の製造方法であっても、共重合反応の重合転化率は特に制限されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で重合転化率を測定しながら、160~180℃で、1.5時間以上、好ましくは2.5時間以上、より好ましくは3時間以上反応させることにより、重合添加率が90~99%に達することが望ましい。

本発明の乳酸系ポリエステル(III)は、開環共重合の場合、通常の実験釜を使用して製造することも可能であり、これを連続製造に対応したCSTR式の製造装置を用いることができる。より高粘度のものに関しては、通常の実験釜を使用した共重合反応では攪拌効率が低下し、局部加熱による着色や反応率の低下を招く。このような場合には、均一に攪拌され、せん断応力の小さいスタティックミキサーの使用が好ましい。

また、スタティックミキサーのみで本反応を行うこともできるが、粘度が低い段階では通常の実験釜を使用し、重合後期の高粘度化する前にスタティックミキサーを使用する方法が重合開始剤を均一に混合するという意味で更に好ましい。

乳酸系ポリエステル(III)の室温における粘弾性は、共重合に用いる脂肪族ポリエステルを構成するジオールの主鎖の炭素原子数が多いほど軟質となる。また、ダイマー酸と併用されるジカルボン酸量が増えるに従い軟質となる。

次に、本発明の耐衝撃性付与剤(IV)及びポリヒドロキシカルボン酸(V)を含有するポリエステル組成物(VI)について説明する。

本発明の組成物に用いるポリヒドロキシカルボン酸(V)としては、ポリ乳酸、

ポリグリコール酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレート、ヒドロキシブチレートとヒドロキシバリレートの共重合体、ポリカプロラクトン等が挙げられる。これらの中でも、ポリ乳酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリカプロラクトンが好ましく、ポリ乳酸が特に好ましい。これらのポリヒドロキシカルボン酸の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、一般的に重量平均分子量 50,000 以上が好ましく、70,000 以上がより好ましく、100,000 以上が特に好ましく、かつ 500,000 以下のものが好ましい。

本発明の耐衝撃性付与剤 (IV) は、そのままポリ乳酸などのポリヒドロキシカルボン酸 (V) と混練してもよいし、予めポリヒドロキシカルボン酸 (V) と高濃度でブレンドしたマスターバッチの状態で用いることもできる。

本発明の耐衝撃性付与剤 (IV) を構成する乳酸系ポリエステル (III) と、ポリヒドロキシカルボン酸 (V) の混練比は本発明の効果が達成する比率であればよく、好ましくは (III):(V) = 3:97 ~ 70:30 であり、更に好ましくは 5:95 ~ 50:50、特に好ましくは 5:95 ~ 40:60 である。この組成比の範囲内では、ブレンド物の耐熱性、耐衝撃性、ブリードアウト性がバランス良く改善される。

耐衝撃性付与剤 (IV) とポリヒドロキシカルボン酸 (V) との混練条件は、添加するポリヒドロキシカルボン酸 (V) の融点以上での混練となるが、本発明の耐衝撃性付与剤 (IV) を構成する乳酸系ポリエステル (III) の融点が 140℃ ~ 170℃ であることから、180 ~ 200℃ 前後であることが好ましい。200℃ を大きく超える場合は、ポリヒドロキシカルボン酸 (V) の分子量低下をふまえて、混練時間や混練回転数などを調整する必要がある。

混練機器は、押し出し機やニーダー、バッチ式混練機などが用いられる。また、反応釜中での混練や、粘性の高い場合はスタティックミキサーを用いたブレンドも可能である。溶剤を用いての湿式ブレンドでも同様なブレンドが可能であるが、溶剤を脱揮する際には、高温下で減圧し、ポリマーの分離を防ぐため短時間で行う方が好ましい。

本発明のポリエステル組成物 (VI) は、Tダイキャスト成形やインフレーション成形等の押出成形により容易にフィルムに加工できる。また、複数の押出機に

よる多層化を行うことも可能である。なお、通常厚みによりシート、フィルムを慣用的に使い分けているが、本発明では混乱を避けるために総称してフィルムというものとする。本発明のフィルムの厚みは特に制限されないが、一般的に用いられている $5\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ を言うものとする。

ポリエステル組成物(VI)は、吸湿性が高いために加水分解しやすく、フィルム等の包装材の加工にあたっては、一般的な単軸押出機で容易に可能であるが水分管理が重要となり、ベントを付設した二軸押出機を用いると、脱水効果が高いため、事前乾燥は必要なく、効率的な成膜が可能である。

スクリューは、通常、スクリューのニーディング部の長さ(L)とニーディングスクリューの径(D)との比である L/D 比が、 $20\sim 50$ 程度のフルフライトタイプで良く、ベントを付設しても良い。単軸押出機を使用する時には、押出機内での加水分解を避けるため真空乾燥器等により除湿乾燥を行い、原料中の水分を 50ppm 以下に抑えるのが好ましい。適正な押出温度は使用するポリエステル組成物(VI)の分子量、残存ラクタイド量によって異なるが、流動開始温度以上が望ましい。

Tダイキャスト成形でポリエステル組成物(VI)をフィルム化する際の熔融温度は、特に限定されないが、通常、ポリエステル組成物(VI)の融点より $10\sim 60^\circ\text{C}$ 高い温度である。熔融押し出されたフィルムは、通常、所定の厚みになるようにキャスティングされ、必要により冷却される。その際、フィルム厚が厚い場合は、タッチロール、エアーナイフ、薄い場合には静電ピンニングを使い分けることにより均一なフィルムとする。

成膜されたフィルムは、ガラス転移点以上、融点以下の温度でテンター方式やインフレーション方式等で、一軸および二軸に延伸することができる。延伸処理を施すことにより、分子配向を生じさせ、耐衝撃性、剛性、透明性等の物性を改良することが出来る。

一軸延伸の場合は、ロール法による縦延伸又はテンターによる横延伸により、縦方向又は横方向に $1.3\sim 10$ 倍延伸するのが好ましい。二軸延伸の場合は、ロール法による縦延伸及びテンターによる横延伸が挙げられ、その方法としては、一軸目の延伸と二軸目の延伸を逐次的に行っても、同時に行っても良い。延伸倍

率は、縦方向及び横方向にそれぞれ1.3～6倍延伸するのが好ましい。延伸倍率がこれ以上低いと十分に満足し得る強度を有するフィルムが得難く、また、高いと延伸時にフィルムが破れてしまい良くない。なお、シュリンクフィルム等の特に加熱時の収縮性を要求するような場合には、一軸或いは二軸方向への3～6倍等の高倍率延伸が好ましい。

延伸温度は、乳酸系ポリエステル(III)のガラス転移点(以下、 T_g という。)～($T_g + 50$)℃の範囲が好ましく、 $T_g \sim (T_g + 30)$ ℃の範囲が特に好ましい。延伸温度が T_g 未満では延伸が困難であり、($T_g + 50$)℃を越えると延伸による強度向上が認められないことがある。

また、耐熱性を向上させるために、延伸直後にヒートセットを行い、歪の除去或いは結晶化を促進することにより耐熱特性を向上させることもできる。

また、耐熱性を向上させるために、延伸直後の緊張下で熱セット処理を行うと、歪の除去或いは結晶化を促進することにより耐熱特性を向上させることができる。熱セット処理温度は、結晶化温度(T_c)より20℃低い温度から、乳酸ポリマーの融点未満の温度で行うことができるが、70～150℃の範囲、より好ましくは、90～150℃の範囲で行うと耐熱性だけではなく、引張伸び等他のフィルム物性も向上するので、望ましい。

熱セット処理時間は通常1秒から30分間であるが、生産性等の実用性を考えた場合、この時間は短い程良いため、好ましくは1秒～3分間、より好ましくは1秒～1分間である。

これらフィルム成膜の際に、一般的なフィラー、例えばタルク、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、ケイソウ土、パーライト等の無機系充填剤、或いは木粉等の有機系充填剤を混入添加しても良い。

また、本発明のポリエステル組成物(VI)には、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、ブチル・ヒドロキシアニソール(BHA)の様な酸化防止剤、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、および、燐酸エステル、イソシアネート、カルボジイミド等の安定剤を使用し、成形時の熱的安定性を向上させることもできる。これらの安定剤の添加量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に限定されるものでは

ないが、ポリエステル組成物（VI）重量に対して、通常0.1～10%の量で添加することが好ましい。

また、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸類、鉱油、流動パラフィン、エチレンビスステアリルアמיד等の滑剤、グリセリン脂肪酸エステル、しょ糖脂肪酸エステル等の非イオン系、アルキルスルホン酸塩等のイオン系等の界面活性剤、酸化チタン、カーボンブラックの様な着色剤等の添加も何等差し支えない。

また、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム等の無機系発泡剤、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、スルホニルヒドラジド等の有機系発泡剤等の添加により、もしくはペンタン、ブタン、フロン等の発泡剤を本発明ポリマーに事前に含浸させるか、押出工程の途中で押出機内に直接供給することにより発泡体とすることもできる。また押出ラミ、ドライラミ或いは共押出により紙、アルミホイル或いは他の分解性ポリマーフィルムとの積層化も可能である。

フィルムの二次加工法としては、真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法等が利用できる。本発明のポリエステル組成物（VI）のフィルム化は、汎用樹脂のフィルム製造に使用されている既存装置を用い、成形することが可能である。

真空成形、真空圧空成形の場合には、プラグアシスト成形を行っても良い。延伸フィルムについては圧空成形を行うのが好ましい。なおこれら成形時に金型の加熱、冷却も任意に併用することができる。特に、金型を結晶化温度以上に加熱し、結晶化を積極的に進めることにより耐熱性能を向上させることもできる。

インフレーション成形の際は、通常のサーキュラーダイ、エアリングを備えた成形装置で容易に成形でき、特別の付属装置は必要としない。なおこの際偏肉を避けるため、ダイ、エアリング或いはワインダーの回転を行っても良い。

フィルム製造については、横ピロー製袋機、縦ピロー製袋機、ツイストバック製袋機等通常の製袋機で容易にヒートシールし、袋状物を得ることができる。

これらフィルム以外の加工製品を得る際には、通常の射出成型機を用いて容器等の型物を問題なくを得ることができる。

またブロー成形も容易で、既存の成型機を使用することにより単層、多層ボトルを容易に成形を行うことができる。プレス成形についても特段の問題はなく通

常の成型機で単層或いは積層製品を得ることができる。

本発明のポリエステル組成物 (VI) は、耐衝撃性付与剤 (IV) を添加することにより、優れた耐衝撃性を示す。本発明の耐衝撃性付与剤の添加量を調整することにより、実施例に記載の方法で、 $3 \text{ (kJ/m}^2\text{)}$ 以上、好ましくは $4 \sim 20 \text{ (kJ/m}^2\text{)}$ 、より好ましくは $6 \sim 20 \text{ (kJ/m}^2\text{)}$ 、特に好ましくは $9 \sim 20 \text{ (kJ/m}^2\text{)}$ の I Z O D 衝撃強度を有する。または、無延伸フィルム或いは延伸フィルムで 0.20 J 以上、好ましくは $0.3 \sim 5 \text{ J}$ のデュポン衝撃強度を有し、または、延伸熱セットフィルムで 1 J 以上、好ましくは $1 \sim 10 \text{ J}$ のフィルムインパクトを有する。

さらに、本発明のポリエステル組成物 (VI) は本発明の耐衝撃性付与剤 (IV) を添加することにより、優れた柔軟性を呈し、例えば、該組成物 (VI) をフィルム化し、レオメトリクス株式会社製の R S A II で測定した室温での貯蔵弾性率 (E') は $0.5 \sim 3.0 \text{ KPa}$ の範囲を示し、より優れたものは、 $0.6 \sim 2.4 \text{ KPa}$ の範囲を示す。

また、いずれの組成分も T_g が 50°C 以上を保持し、耐衝撃性を高めながらベースポリマーの耐熱性を低下させないという観点で低分子系可塑剤や一般のポリエステル系可塑剤よりも優れる。

また、本発明の耐衝撃性付与剤は、ポリヒドロキシカルボン酸 (V) に添加しても優れた透明性を維持することができる。例えば、ポリ乳酸 100 重量部に対し耐衝撃性付与剤 30 重量部を添加した厚さ $250 \mu\text{m}$ のプレスフィルムのヘイズ値は 35% 以下、より好ましくは $1 \sim 30\%$ 、さらに好ましくは $1 \sim 25\%$ である。

本発明の耐衝撃性付与剤を含んだポリエステル組成物 (VI) を用いた成形品又は ($10 \times 10 \text{ cm}$ 正方形、 $250 \mu\text{m}$ 厚の) フィルムを 35°C 、湿度 80% の恒温恒湿器に放置したとき、該成形品表面から 60 日以上ブリード物が現れない。

さらに、本発明で得られる耐衝撃性付与剤 (IV) 及び該耐衝撃性付与剤 (IV) とポリヒドロキシカルボン酸 (V) とを含むポリエステル組成物 (VI) は、良好な生分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。海水中では数カ月間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保たない

までに分解可能である。また、コンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解され、また焼却しても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

本発明の耐衝撃性付与剤（IV）とポリヒドロキシカルボン酸（V）からなるポリエステル組成物（VI）は、各種成形品、成形用樹脂、シート・フィルム用材料、塗料用樹脂、インキ用樹脂、トナー用樹脂、接着剤樹脂、医療用材料、紙へのラミネーション、発泡樹脂材料等、特に包装材料、接着剤として有用である。

包装材料としては、例えば、フィルムとしてはトレイ、カップ、皿、プリスター等、フィルムとしては、ラップフィルム、食品包装、その他一般包装、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等に有用である。

また、その他の用途としてブロー成形品としても有用に用いられ、例えば、シャンプー瓶、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器等に、また衛生用品として、紙おむつ、生理用品、更には、医療用として人工腎臓、縫合糸等に、また農業資材として、発芽フィルム、種ヒモ、農業用マルチフィルム、緩効性農薬及び肥料のコーティング剤、防鳥ネット、養生フィルム、苗木ポット等に有用である。

また、漁業資材としては漁網、海苔養殖網、釣り糸、船底塗料等に、また射出成形品としては、ゴルフティー、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、注射筒、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープのカセット、使い捨てのスプーン・フォーク、ボールペン等の文房具等に有用である。

また、紙へのラミネーション製品としては、トレイ、カップ、皿、メガホン等に、その他に、結束テープ、プリペイカード、風船、パンティーストッキング、ヘアーキャップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、ブラ手袋、ヘアーキャップ、ロープ、不織布、チューブ、発泡トレイ、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、煙草のフィルター等が挙げられる。

実施例

以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

実施例で行った測定は以下の通りである。

（分子量測定）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置(以下、GPCと省略する。東ソー株式会社製HLC-8020、カラム温度40℃、テトラヒドロフラン溶媒)によりポリスチレン標準サンプルとの比較で測定した。

(熱的物性測定)

示差走査熱量測定装置(以下、DSCと省略する。セイコー電子工業株式会社製DSC220C)を用い、-100~200℃の範囲を昇温速度10℃/分で測定した。

(貯蔵弾性率(E')；以下、DMAと省略する。)

レオメトリックス社製RSAIIを用い、厚さ200μm×幅5mm×長さ35mmのフィルムをFILM TEXTUREジオメトリーにより、チャック間22.4mm、6.28rad、0~120℃の条件で測定した。

(透明性測定；以下、「ヘイズ」と省略する。)

縦10cm×横10cmのフィルムを縦5cm×横5cmに切り、濁度計(日本電色工業株式会社製ND-1001DP)にて測定した。

(アイゾット衝撃試験；以下、IZODと省略する。)

JIS K 7110に準拠したアイゾット衝撃試験法により測定した。すなわち、ミニマックスモルダー(CSI社製)を用い、170~90℃の条件下、幅6mm×厚3mm×高31mmのIZOD用試験片に射出成形後、この試験片の幅方向に1.2mmのノッチをノッチングマシン(TECNO-SUPPLY社製)にて加工した。このノッチ入りIZOD用試験片をIZOD測定装置(POE2000(GRC社製))にて測定した。

(デュポン衝撃強度試験)

JIS K 5400のデュポン衝撃強度測定法を用いて、一定重さの重錘の高さを変えて落下させ、破壊の有無により、得られたフィルムの50%破壊エネルギーを求めた。フィルムとの打突部は鋼製であり、半径6.3mmの滑らかな半球状(ウエシマ製作所製)である。

(フィルムインパクト試験)

ASTMD-3420に準拠した方法で測定した。

(プロトン核磁気共鳴測定(以下、¹H-NMRと省略する。))

測定サンプル 30 mg をクロロホルム-d (CDCl_3) 0.5 ml に溶解し、これを NMR 用ガラスアンプルに入れ、 ^1H -NMR 装置 (日本電子株式会社製の JNM-LA300) にて 25°C で測定した。

(参考例 1) (脂肪族ポリエステル A-1 の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した 50 L 反応槽に、「エンポール 1061」(コグニス製の炭素原子数 18 の脂肪族不飽和カルボン酸の 2 量体からなるダイマー酸; 以下、DA と省略する。) 1 モル当量とプロピレングリコール (以下、PG と省略する。) 1.4 モル当量を仕込み、窒素気流下で 150°C から 1 時間に 10°C ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら 220°C まで昇温し、2 時間後、エステル交換触媒としてチタンテトライソプロポキシド 70 ppm を添加し、0.1 KPa まで減圧して 3 時間攪拌して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 18,000、重量平均分子量 (M_w) が 30,000 の脂肪族ポリエステル (A-1) を得た。

(参考例 2) (脂肪族ポリエステル A-2 の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した 50 L 反応槽に、「エンポール 1062」(コグニス社製部分水添した炭素原子数 18 の脂肪族不飽和カルボン酸の 2 量体であるダイマー酸; 以下、DAH と省略する。) を 1 モル当量と 1,4-ブタンジオール (以下、1,4BG と省略する。) 1.4 モル当量を仕込み、窒素気流下で 150°C から 1 時間に 10°C ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら 220°C まで昇温し、2 時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシド 70 ppm を添加し、0.1 KPa まで減圧して 1 時間攪拌して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 13,000、重量平均分子量 (M_w) が 22,000 の脂肪族ポリエステル (A-2) を得た。

(参考例 3) (脂肪族ポリエステル A-3 の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した 50 L 反応槽に、DA 1 モル当量と PG 1.4 モル当量を仕込み、窒素気流下で 150°C から 1 時間に 7°C ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら 220°C まで昇温し、2 時間攪拌して、室温でも流動性があり、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 2,000、重量平均分子量 (M_w) が 5,000 の脂肪族ポ

リエステル (A-3) を得た。

(参考例 4) (脂肪族ポリエステル A-4 の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した 10 L 反応槽に、DA66 重量部、1, 6-シクロヘキサンジカルボン酸 (イーストマンケミカル社製; 以下、CHDA と省略する。) 34 重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して 0.9 モル当量のエチレングリコール (以下、EG と省略する。) と 0.55 モル当量の 1, 6-ヘキサジオール (以下、1, 6HD と省略する。) を仕込み、窒素気流下で 150℃ から 1 時間に 7℃ ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら 220℃ まで昇温し、2 時間後、エステル交換触媒としてトリブチルスズオキシド 50 ppm を添加し、0.1 KPa まで減圧して 2 時間攪拌した。

これをトルエンに 20% 溶液として調整し、ポリエステルに対して 0.05 重量部のヘキサメチレンジイソシアネート (以下、HMDI と省略する。) を加えた。更に、オクタン酸スズをポリエステルに対して 0.01 重量部添加して 60℃ で 1 時間攪拌して、粘ちょうで、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 25,000、重量平均分子量 (M_w) が 55,000 の脂肪族ポリエステル (A-4) を得た。

(参考例 5) (脂肪族・芳香族ポリエステル A-5 の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した 500 mL フラスコに、CHDA 70 重量部、テレフタル酸 (以下、TPA と省略する。) 30 重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して 0.7 モル当量の炭素原子数 18 の 2 量体のダイマージオール (東亜合成株式会社製; 以下、DDO と省略する。) と 0.65 モル当量の EG を仕込み、窒素気流下で 150℃ から 1 時間に 10℃ ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

生成する水を留去しながら 220℃ まで昇温し、2 時間後、エステル交換触媒として酢酸亜鉛 80 ppm を添加し、1 KPa まで減圧して 1 時間攪拌した。

反応後に、ピロメリット酸二無水物 (以下、PMDA と省略する。) 2 重量部を添加し、210℃ で 5 KPa で減圧しながら 3 時間攪拌して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 36,000、重量平均分子量 (M_w) が 81,000 の脂肪族・芳香族ポリエステル (A-5) を得た。

(参考例 6) (脂肪族ポリエステル A-6 の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1 Lフラスコに、セバシン酸（以下、S e Aと省略する。）1 0 0重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して1. 3 5モル当量のP Gを仕込み、窒素気流下で1 5 0℃から1 時間に1 0℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

生成する水を留去しながら2 2 0℃まで昇温し、1 時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシドモノマー8 0 p p mを添加し、0. 1 K P aまで減圧して6 時間攪拌して、G P Cを用いたポリスチレン換算による数平均分子量（M n）が4 1, 0 0 0、重量平均分子量（M w）が7 8, 0 0 0の脂肪族ポリエステル（A - 6）を得た。

（参考例7）（脂肪族・芳香族ポリエステルA - 7の合成）

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1 Lフラスコに、S e A 7 0重量部、T P A 3 0重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して1. 3 5モル当量のP Gを仕込み、窒素気流下で1 5 0℃から1 時間に1 0℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

生成する水を留去しながら2 2 0℃まで昇温し、1 時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシドモノマー3 0 p p mを添加した。3 時間後、チタンテトラブトキシドモノマー5 0 p p mを添加し、0. 1 K P aまで減圧して1 2 時間攪拌して、G P Cを用いたポリスチレン換算による数平均分子量（M n）が3 0, 0 0 0、重量平均分子量（M w）が5 5, 0 0 0の脂肪族・芳香族ポリエステル（A - 7）を得た。

（参考例8）（脂肪族ポリエステルA - 8の合成）

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1 Lフラスコに、S e A 1 0 0重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して1. 3 5モル当量の1, 3 - ブタンジオール（以下、1, 3 B Gと省略する。）を仕込み、窒素気流下で1 5 0℃から1 時間に1 0℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

生成する水を留去しながら2 2 0℃まで昇温し、1 時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシドモノマー3 0 p p mを添加した。3 時間後、チタンテトラブトキシドモノマー5 0 p p mを添加し、0. 1 K P aまで減圧して1 1 時間攪拌して、G P Cを用いたポリスチレン換算による数平均分子量（M n）

が 31,000、重量平均分子量 (Mw) が 56,000 の脂肪族ポリエステル (A-8) を得た。

(参考例 9) (脂肪族ポリエステル A-9 の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した 1 L フラスコに、アジピン酸 (以下、A と省略する。) 100 重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して 1.35 モル当量の 1,3-BG を仕込み、窒素気流下で 150℃ から 1 時間に 10℃ ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

生成する水を留去しながら 220℃ まで昇温し、1 時間後、4 塩化ジルコニウム 70 ppm を添加し、0.1 KPa まで減圧して 9 時間攪拌して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (Mn) が 19,000、重量平均分子量 (Mw) が 33,000 の脂肪族ポリエステル (A-9) を得た。

(参考例 10) (脂肪族ポリエステル A-10 の合成)

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した 1 L フラスコに、コハク酸 (以下、SuA と省略する。) 100 重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して 1.35 モル当量の 1,4-BG を仕込み、窒素気流下で 150℃ から 1 時間に 10℃ ずつ昇温させながら加熱攪拌した。

生成する水を留去しながら 220℃ まで昇温後、4 塩化ハフニウム 70 ppm を添加し攪拌した。3 時間後、0.1 KPa まで減圧して 6 時間攪拌して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (Mn) が 23,000、重量平均分子量 (Mw) が 40,000 の脂肪族ポリエステル (A-10) を得た。

(製造例 1) (耐衝撃性付与剤 C-1 の合成)

脂肪族ポリエステル (A-1) 50 重量部及び L-ラクタイド 50 重量部をセパラブルフラスコに入れ、180℃ で熔融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 200 ppm を添加し、180℃ で 3.5 時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート 500 ppm を添加して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (Mn) が 2.5,000、重量平均分子量 (Mw) が 50,000 の乳酸系ポリエステル (以下、「耐衝撃性付与剤 C-1」という。) を得た。表 19 に「耐衝撃性付与剤 C-1」の ¹H-NMR の化学シフトを示した。

(製造例 2) (耐衝撃性付与剤 C-2 の合成)

脂肪族ポリエステル (A-1) 60 重量部、L-ラクタイド 40 重量部及びラクタイドと脂肪族ポリエステルの合計量に対し 15 重量部のトルエンとをセパラブルフラスコに入れ、180℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 200 ppm を添加し、180℃で 4 時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート 500 ppm を添加して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 18,000、重量平均分子量 (M_w) が 35,000 の乳酸系ポリエステル (以下、「耐衝撃性付与剤 C-2」という。) を得た。このようにして得た「耐衝撃性付与剤 C-2」の融点は示差式熱量計 (DSC) で 159℃であった。

(製造例 3) (耐衝撃性付与剤 C-3 の合成)

脂肪族ポリエステル (A-1) 80 重量部、L-ラクタイド 19.2 重量部、D-ラクタイド 0.8 重量部及びラクタイドと脂肪族ポリエステルの合計量に対し 15 重量部のトルエンとをセパラブルフラスコに入れ、180℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 200 ppm を添加し、180℃で 5 時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート 500 ppm を添加して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 10,000、重量平均分子量 (M_w) が 21,000 の乳酸系ポリエステル (以下、「耐衝撃性付与剤 C-3」という。) を得た。

(製造例 4) (耐衝撃性付与剤 C-4 の合成)

脂肪族ポリエステル (A-2) 40 重量部と、L-ラクタイド 60 重量部及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン 15 重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからチタンビスアセチルアセトナート 500 ppm を添加し、173℃で 7 時間攪拌して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 27,000、重量平均分子量 (M_w) が 50,000 の乳酸系ポリエステル (以下、「耐衝撃性付与剤 C-4」という。) を得た。

(製造例 5) (耐衝撃性付与剤 C-5 の合成)

脂肪族ポリエステル (A-3) 20 重量部、L-ラクタイド 80 重量部及びラ

クタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン15重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸亜鉛500ppmを添加し、175℃で4時間攪拌した。

得られたポリマーを一旦取り出し、クロロホルムに溶解後、無水酢酸5重量部とピリジン5重量部を添加し、室温で1時間攪拌した。この溶液を濾過した後、メタノールに再沈殿して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量(M_n)が18,000、重量平均分子量(M_w)が35,000の乳酸系ポリエステル(以下、「耐衝撃性付与剤C-5」という。)を得た。末端の水酸基が酢酸エステル化によりほぼ消失したことをIRスペクトルで確認した。

(製造例6)(耐衝撃性付与剤C-6の合成)

脂肪族ポリエステル(A-4)40重量部、L-ラクタイド60重量部及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン15重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸亜鉛1000ppmを添加し、173℃で6時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート500ppmを添加して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量(M_n)が44,000、重量平均分子量(M_w)が95,000の乳酸系ポリエステル(以下、「耐衝撃性付与剤C-6」という。)を得た。表19に「耐衝撃性付与剤C-6」の¹H-NMRの化学シフトを示した。

(製造例7)(耐衝撃性付与剤C-7の合成)

脂肪族・芳香族ポリエステル(A-5)70重量部、L-ラクタイド30重量部及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン15重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ500ppmを添加し、175℃で4時間攪拌して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量(M_n)が28,000、重量平均分子量(M_w)が53,000の乳酸系ポリエステル(以下、「耐衝撃性付与剤C-7」という。)を得た。

(製造例8)(耐衝撃性付与剤C-8の合成)

脂肪族・芳香族ポリエステル(A-5)90重量部、L-ラクタイド9.6重量部、D-ラクタイド0.4重量部及びラクタイドとポリエステルの合計量に対

してトルエン 15 重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからチタンテトライソプロポキシド 500 ppm を添加し、173℃で6時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート 500 ppm を添加して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 38,000、重量平均分子量 (M_w) が 91,000 の乳酸系ポリエステル (以下、「耐衝撃性付与剤 C-8」という。) を得た。

(製造例 9) (耐衝撃性付与剤 C-9 の合成)

脂肪族ポリエステル (A-6) 50 重量部、L-ラクタイド 50 重量部及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン 10 重量部とをセパラブルフラスコに取り、180℃で溶融させた。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 300 ppm を添加し、180℃で3時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート 500 ppm を添加し、0.5 kPa に減圧、1.5 時間攪拌、残留ラクタイドを除去して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 58,000、重量平均分子量 (M_w) が 102,000 の乳酸系ポリエステル (以下、「耐衝撃性付与剤 C-9」という。) を得た。

(製造例 10) (耐衝撃性付与剤 C-10 の合成)

脂肪族ポリエステル (A-6) 70 重量部、L-ラクタイド 30 重量部及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン 10 重量部とをセパラブルフラスコに取り、180℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 300 ppm を添加し、180℃で2.5時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート 600 ppm を添加し、0.5 kPa に減圧、1 時間攪拌、残留ラクタイドを除去して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) が 42,000、重量平均分子量 (M_w) が 78,000 の乳酸系ポリエステル (以下、「耐衝撃性付与剤 C-10」という。) を得た。

(製造例 11) (耐衝撃性付与剤 C-11 の合成)

脂肪族・芳香族ポリエステル (A-7) 70 重量部、L-ラクタイド 30 重量部及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン 10 重量部とをセパラブルフラスコに取り、180℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 300 ppm を添加し、180℃で2.5時間攪拌した。重合終了後にエ

チルヘキサン酸ホスフェート400ppmを添加し、1kPaに減圧、1時間攪拌、残留ラクタイドを除去して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量(Mn)が32,000、重量平均分子量(Mw)が60,000の乳酸系ポリエステル(以下、「耐衝撃性付与剤C-11」という。)を得た。

(製造例12)(耐衝撃性付与剤C-12の合成)

脂肪族ポリエステル(A-8)80重量部、L-ラクタイド20重量部及びラクタイドとポリエステルの合計量に対しトルエン5重量部とをセパラブルフラスコに取り、180℃で熔融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ250ppmを添加し、180℃で2.5時間攪拌した。重合終了後エチルヘキサン酸ホスフェート1000ppmを添加し、0.5kPaに減圧、2時間攪拌、残留ラクタイドを除去して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量(Mn)が30,000、重量平均分子量(Mw)が57,000の乳酸系ポリエステル(以下、「耐衝撃性付与剤C-12」という。)を得た。

(製造例13)(耐衝撃性付与剤C-13の合成)

脂肪族ポリエステル(A-9)50重量部及びL-ラクタイド50重量部をセパラブルフラスコに取り、180℃で熔融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ250ppmを添加し、180℃で2.5時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート800ppmを添加し、0.5kPaに減圧、1時間攪拌、残留ラクタイドを除去して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量(Mn)が25,000、重量平均分子量(Mw)が47,000の乳酸系ポリエステル(以下、「耐衝撃性付与剤C-13」という。)を得た。

(製造例14)(耐衝撃性付与剤C-14の合成)

脂肪族ポリエステル(A-10)50重量部及びL-ラクタイド50重量部をセパラブルフラスコに取り、190℃で熔融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ200ppmを添加し、190℃で2.5時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェート600ppmを添加し、0.5kPaに減圧、1.5時間攪拌、残留ラクタイドを除去して、GPCを用いたポリスチレン換算による数平均分子量(Mn)が27,000、重量平均分子量(Mw)が51,000の乳酸系ポリエステル(以下、「耐衝撃性付与剤C-14」という。)を得

た。

(製造例 15) (耐衝撃性付与剤 C-15 の合成)

脂肪族ポリエステル (A-1) 43 重量部及び L-乳酸 57 重量部をセパラブルフラスコに取り、150~220℃で常圧脱水重縮合、220℃で減圧脱水重縮合後、チタンテトラブロキサイド 100 ppm を添加、0.2 kPa まで減圧下、200℃でエステル交換反応した。重合終了後エチルヘキサン酸ホスフェート 500 ppm を添加し、0.5 kPa に減圧、2 時間攪拌、重合により発生した 3 重量部のラクタイドを除去して、GPC を用いたポリスチレン換算による数平均分子量 (Mn) が 25,000、重量平均分子量 (Mw) が 45,000 の乳酸系ポリエステル (以下、「耐衝撃性付与剤 (C-15)」という。) を得た。

(実施例 1) (ポリマーブレンド物 P-1 の作製)

「ラクティ」(島津製作所社製の重量平均分子量 250,000、数平均分子量 160,000 のポリ乳酸; 以下、PLA と省略する。) 85 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-1) 15 重量部を東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて 190℃で加熱しながら 10 分間混練し、ポリマーブレンド物 (P-1) を得た。

(実施例 2) (ポリマーブレンド物 P-2 の作製)

PLA 85 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-2) 15 重量部を東洋精機社製ラボプラストミル 2 軸押し出し機を用いて 200℃で加熱しながら混練し、ポリマーブレンド物 (P-2) を得た後、さらにペレット化を行った。

(実施例 3) (ポリマーブレンド物 P-3 の作製)

PLA 80 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-3) 20 重量部を東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて 200℃で加熱しながら混練し、ポリマーブレンド物 (P-3) を得た後、さらに横浜精機社製単軸押し出し機でペレット化を行った。

(実施例 4) (ポリマーブレンド物 P-4 の作製)

PLA 70 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-4) 30 重量部を神戸製鋼社製 20 L 反応槽で熔融攪拌し、ついで住友重機社製スタティックミキサー SMX へ送り込み、30 分滞留させ、ポリマーブレンド物 (P-4) を得た後、東芝機械社製 2 軸押し出し機によってペレット化した。

(実施例 5) (ポリマーブレンド物 P-5 の作製)

PLA 60 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-5) 40 重量部を神戸製鋼社製 20 L 反応槽で熔融攪拌し、ついで住友重機社製スタティックミキサー SMX へ送り込み、30 分滞留させ、ポリマーブレンド物 (P-5) を得た後、東芝機械社製 2 軸押し出し機によってペレット化した。

(実施例 6) (ポリマーブレンド物 P-6 の作製)

PLA 75 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-6) 25 重量部を東洋精機社製 2 軸押し出し機で熔融混練し、ポリマーブレンド物 (P-6) を得た後、ペレット化した。

(実施例 7) (ポリマーブレンド物 P-7 の作製)

PLA 85 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-7) 15 重量部を神戸製鋼社製 20 L 反応槽で熔融攪拌し、ついで住友重機社製スタティックミキサー SMX へ送り込み、30 分滞留させ、ポリマーブレンド物 (P-7) を得た後、東芝機械社製 2 軸押し出し機によってペレット化した。

(実施例 8) (ポリマーブレンド物 P-8 の作製)

「バイオポール」(モンサント社製のポリ-3-ヒドロキシブチレート; 以下、PHB と省略する。) 80 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-8) 20 重量部を東洋精機社製 2 軸押し出し機を用いて熔融混練して、ポリマーブレンド物 (P-8) を得た後、ペレット化した。

(実施例 9) (ポリマーブレンド物 P-9 の作製)

PLA 100 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-9) 20 重量部を東洋精機社製 2 軸押し出し機を用いて 190℃ で加熱しながら熔融混練して、ポリマーブレンド物 (P-9) を得た後、ペレット化した。

(実施例 10) (ポリマーブレンド物 P-10 の作製)

PLA 100 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-10) 10 重量部を東洋精機社製 2 軸押し出し機を用いて 190℃ で加熱しながら熔融混練して、ポリマーブレンド物 (P-10) を得た後、ペレット化した。

(実施例 11) (ポリマーブレンド物 P-11 の作製)

PLA 100 重量部及び耐衝撃性付与剤 (C-11) 10 重量部を東洋精機社

製ラポプラストミルを用いて190℃で加熱しながら熔融混練して、ポリマーブレンド物(P-11)を得た。

(実施例12)(ポリマーブレンド物P-12の作製)

PLA100重量部及び耐衝撃性付与剤(C-12)10重量部を東洋精機社製ラポプラストミルを用いて190℃で加熱しながら熔融混練して、ポリマーブレンド物(P-12)を得た。

(実施例13)(ポリマーブレンド物P-13の作製)

PLA100重量部及び耐衝撃性付与剤(C-13)20重量部を東洋精機社製ラポプラストミルを用いて190℃で加熱しながら熔融混練して、ポリマーブレンド物(P-13)を得た。

(実施例14)(ポリマーブレンド物P-14の作製)

PLA100重量部及び耐衝撃性付与剤(C-14)30重量部を東洋精機社製ラポプラストミルを用いて195℃で加熱しながら熔融混練して、ポリマーブレンド物(P-14)を得た。

(実施例15)(ポリマーブレンド物P-15の作製)

PLA100重量部及び耐衝撃性付与剤(C-15)19重量部を東洋精機社製ラポプラストミルを用いて195℃で加熱しながら熔融混練して、ポリマーブレンド物(P-15)を得た。

(比較例1)(ポリマーブレンド物の作製)

PLA80重量部と、プロピレングリコールとアジピン酸(AA)から合成した重量平均分子量3,000の脂肪族ポリエステル20重量部とを東洋精機社製ラポプラストミルミキサーを用いて190℃で加熱しながら10分間混練して、ポリマーブレンド物を得た。

(比較例2)(ポリマーブレンド物の作製)

PLA80重量部と、プロピレングリコールとアジピン酸(AA)から合成した重量平均分子量35,000の脂肪族ポリエステル20重量部とを東洋精機社製ラポプラストミルミキサーを用いて190℃で加熱しながら10分間混練して、ポリマーブレンド物を得た。

(比較例3)(ポリマーブレンド物の作製)

PLA 80 重量部と、重量平均分子量 10,000 のポリカプロラクトン 20 重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて 190℃ で加熱しながら 10 分間混練して、ポリマーブレンド物を得た。

(比較例 4) (ポリマーブレンド物の作製)

PLA 80 重量部と、PG と SeA から合成した重量平均分子量 18,000 の脂肪族ポリエステル 20 重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて 190℃ で加熱しながら 10 分間混練して、ブレンド物を得た。

(比較例 5) (ポリヒドロキシカルボン酸の物性)

PLA は、ガラス転移温度が 60℃、融点が 175℃、DMA での 20℃ の貯蔵弾性率は 3.5 GPa、IZOD 衝撃強度は 2 KJ/m²、0 μm フィルムのヘイズは 2%、デュポン衝撃値は 0.10 J であった。

(比較例 6) (ポリヒドロキシカルボン酸の物性)

PHB は、ガラス転移温度が 48℃、融点が 168℃、DMA での 20℃ の貯蔵弾性率は 2.9 GPa、IZOD 衝撃強度は 4.3 KJ/m²、0 μm フィルムのヘイズは 95%、デュポン衝撃値は 0.16 J であった。

(比較例 7) (ポリヒドロキシカルボン酸の物性)

L-乳酸 50 重量部、PG 8 重量部、DA 42 重量部をセバラブルフラスコに取り、150～220℃ で常圧脱水重縮合し、さらに、220℃ で減圧脱水重縮合した後、チタンテトラブロキサイド 100 ppm を添加、減圧下、200℃ でエステル交換反応した。重合終了後、エチルヘキサン酸ホスフェート 500 ppm を添加し、0.5 kPa に減圧、1 時間攪拌、重合により発生した 2 重量部のラクタイドを除去した。

このようにして得た重量平均分子量 39,000 の脂肪族ポリエステル 19 重量部及び PLA 80 重量部を東洋精機社製ラボプラストミルミキサーを用いて 190℃ で加熱しながら 10 分間混練して、ブレンド物を得た。

(試験例 1) (ポリマーブレンド物の評価)

実施例 1～15 及び比較例 1～7 で得た各ポリマーブレンド物について、ガラス転移温度、融点、DMA での 20℃ の貯蔵弾性率、IZOD 衝撃強度を測定し、その結果を表 11～18 にまとめて示した。

(試験例 2) (フィルムのデュポン衝撃値、ヘイズ、ブリードアウト開始日数)

実施例 1 ~ 15 及び比較例 1 ~ 7 で得た各ポリマーブレンド物を、100℃で6時間加熱減圧乾燥した。このポリマー 3.3 g と 10 cm × 10 cm の正方形をくり貫いた厚さ 250 μm の PET フィルムを厚さ 100 μm の PET フィルムではさみ、190℃で加熱溶融しながら 200 kg/cm² 圧力で1分間プレスした。得られたフィルムを10分間水冷プレス機にかけ、取り出し24時間室温に放置した。得られた 10 cm × 10 cm、厚さ 250 μm のフィルムのデュポン衝撃値及びヘイズを測定し、その結果を表 11 ~ 18 にまとめて示した。

また、上記で得た各乳酸系ポリエステルフィルムを 35℃、湿度 80% に保ったタバイエスペック社製恒温恒湿器 PR-2 F 中に放置した。毎日フィルムの状態を観察し、ブリードアウトが始まる日数で評価し、その結果を表 11 ~ 18 にまとめて示した。

(試験例 3) (フィルムの生分解性試験)

上記試験例 2 で得た乳酸系ポリエステルフィルムのうち、実施例 1 ~ 15 で得た各ポリマーブレンド物からなるフィルムを金網で挟み、45℃に保った電動コンポスト装置中に放置した。嫌気環境にならないように数時間おきに攪拌を行った。30日後にフィルムを取り出したところ、ボロボロで殆ど原形をとどめていなかった。60日後には、フィルムは消失して確認できなかった。

(試験例 4) (2軸延伸フィルムの評価)

実施例 9 ~ 15 及び比較例 1 ~ 7 で得た各ポリマーブレンド物を、小型熱プレスを用いて、195℃、5 MPa の条件で3分間プレスした後、急冷を行い、900 μm フィルム (縦 12 cm、横 12 cm) を作製した後、二軸延伸装置 (岩本製作所製) を用いて、チャック間を 10 cm とし、延伸温度条件 70℃、延伸速度 10 mm/秒で逐次延伸により、縦方向、横方向同倍率の 2.5 倍で延伸し、厚さ約 150 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。このようにして得た 2 軸延伸フィルムについて、デュポン衝撃値及びヘイズを測定し、その結果を表 14 ~ 18 にまとめて示した。

(試験例 5) (2軸延伸熱セットフィルム作製)

小型熱プレスにより、195℃、5 MPa の条件で3分間プレスした後、急冷

を行い、200 μ mフィルム（縦12cm、横12cm）を作製した後、二軸延伸装置（岩本製作所製）を用いて、チャック間を10cmとし、延伸温度条件60℃、延伸速度10mm/秒で逐次延伸により、縦方向、横方向同倍率の2.5倍で延伸後、エアーオープン中で140℃、50秒熱セットし、厚さ約35 μ mの2軸延伸熱セットフィルムを得た。このようにして得た2軸延伸熱セットフィルムについて、デュポン衝撃値及びヘイズを測定し、その結果を表14～18にまとめて示した。

表1

| | | 参考例 1 | 参考例 2 | 参考例 3 |
|----------|---------|-------|----------|-------|
| ジオール成分 | グリコール | P G | 1, 4 B G | P G |
| ジカルボン酸成分 | ジカルボン酸 | D A | D A H | D A |
| ポリエステル | M w (万) | 3. 0 | 2. 2 | 0. 5 |
| | M n (万) | 1. 8 | 1. 3 | 0. 2 |
| | ポリエステル名 | A - 1 | A - 2 | A - 3 |

38

表 2

| | | 参考例 4 | 参考例 5 |
|----------|----------|---------------|-------------|
| ジオール成分 | グリコール | EG 1, 6 HD | DDO EG |
| | 組成比 (モル) | 50 / 50 | 70 / 30 |
| ジカルボン酸成分 | ジカルボン酸 | DA CHDA | CHDA TPA |
| | 組成比 (重量) | 66 / 34 | 70 / 30 |
| 添加剤 | | HMDI | PMDA |
| ポリエステル | Mw (万) | 5. 5 | 8. 1 |
| | Mn (万) | 2. 5 | 3. 6 |
| | ポリエステル名 | A-4 | A-5 |

表 3

| | | 参考例 6 | 参考例 7 | 参考例 8 |
|----------|----------|-------|------------|---------|
| ジオール成分 | グリコール | PG | PG | 1, 3 BG |
| ジカルボン酸成分 | ジカルボン酸 | SeA | SeA TPA | SeA |
| | 組成比 (重量) | | 70 / 30 | |
| ポリエステル | Mw (万) | 7. 8 | 5. 5 | 5. 6 |
| | Mn (万) | 4. 1 | 3. 0 | 3. 1 |
| | ポリエステル名 | A-6 | A-7 | A-8 |

表 4

| | | 参考例 9 | 参考例 10 |
|----------|--------------------|----------|----------|
| ジオール成分 | グリコール | 1, 3 B G | 1, 4 B G |
| ジカルボン酸成分 | ジカルボン酸 | A A | S u A |
| ポリエステル | M _w (万) | 3. 3 | 4. 0 |
| | M _n (万) | 1. 9 | 2. 3 |
| | ポリエステル名 | A - 9 | A - 10 |

表 5

| | | 製造例 1 | 製造例 2 | 製造例 3 |
|-------------|------------------------|---------|---------|--------|
| ポリエステル | 使用ポリエステル | A - 1 | A - 1 | A - 1 |
| | 仕込量 (重量) | 50 | 60 | 80 |
| ラクタイド | L / D | 100 / 0 | 100 / 0 | 96 / 4 |
| | 仕込量 (重量) | 50 | 40 | 20 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C - 1 | C - 2 | C - 3 |
| | M _w (万) | 5. 0 | 3. 5 | 2. 1 |
| | M _n (万) | 2. 5 | 1. 8 | 1. 0 |
| | T _g (°C) | 53 | 52 | 52 |
| | m _p (°C) | 168 | 167 | 166 |
| | 貯蔵弾性率 E' (GPa) 20°C | 1. 3 | 1. 1 | 0. 5 |

表 6

| | | 製造例 4 | 製造例 5 |
|-------------|------------------------|-------|-------|
| ポリエステル | 使用ポリエステル | A-2 | A-3 |
| | 仕込量 (重量) | 40 | 20 |
| ラクタイド | L/D | 100/0 | 100/0 |
| | 仕込量 (重量) | 60 | 80 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C-4 | C-5 |
| | Mw (万) | 5.0 | 3.5 |
| | Mn (万) | 2.7 | 1.8 |
| | Tg (°C) | 57 | 58 |
| | mp (°C) | 168 | 169 |
| | 貯蔵弾性率 E' (GPa) 20°C | 1.5 | 2.0 |

表 7

| | | 製造例 6 | 製造例 7 | 製造例 8 |
|-------------|------------------------|-------|-------|-------|
| ポリエステル | 使用ポリエステル | A-4 | A-5 | A-5 |
| | 仕込量 (重量) | 40 | 70 | 90 |
| ラクタイド | L/D | 100/0 | 100/0 | 96/4 |
| | 仕込量 (重量) | 60 | 30 | 10 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C-6 | C-7 | C-8 |
| | Mw (万) | 9.5 | 5.3 | 9.1 |
| | Mn (万) | 4.4 | 2.8 | 3.8 |
| | Tg (°C) | 56 | 52 | 49 |
| | mp (°C) | 169 | — | — |
| | 貯蔵弾性率 E' (GPa) 20°C | 1.5 | 1.2 | 0.9 |

表 8

| | | 製造例 9 | 製造例 10 | 製造例 11 |
|-------------|------------------------|-------|--------|--------|
| ポリエステル | 使用ポリエステル | A-6 | A-6 | A-7 |
| | 仕込量 (重量) | 50 | 70 | 70 |
| ラクタイド | L/D | 100/0 | 100/0 | 100/0 |
| | 仕込量 (重量) | 50 | 30 | 30 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C-9 | C-10 | C-11 |
| | Mw (万) | 10.2 | 7.8 | 6.0 |
| | Mn (万) | 5.8 | 4.2 | 3.2 |
| | Tg (°C) | 53 | 54 | 55 |
| | mp (°C) | 168 | 162 | 164 |
| | 貯蔵弾性率 E' (GPa) 20°C | 0.8 | 0.3 | 0.5 |

表 9

| | | 製造例 12 | 製造例 13 | 製造例 14 |
|-------------|------------------------|--------|--------|--------|
| ポリエステル | 使用ポリエステル | A-8 | A-9 | A-10 |
| | 仕込量 (重量) | 80 | 50 | 50 |
| ラクタイド | L/D | 100/0 | 100/0 | 100/0 |
| | 仕込量 (重量) | 20 | 50 | 50 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C-12 | C-13 | C-14 |
| | Mw (万) | 5.7 | 4.7 | 5.1 |
| | Mn (万) | 3.0 | 2.5 | 2.7 |
| | Tg (°C) | 51 | 55 | 57 |
| | mp (°C) | 157 | 167 | 169 |
| | 貯蔵弾性率 E' (GPa) 20°C | 0.2 | 0.5 | 1.5 |

表 1 0

| | | |
|-------------|----------------------------|-----------|
| | | 製造例 1 5 |
| ポリエステル | 使用ポリエステル | A - 1 |
| | 仕込量 (重量) | 4 3 |
| 乳酸 | L / D | 1 0 0 / 0 |
| | 仕込量 (重量) | 5 7 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C - 1 5 |
| | M w (万) | 4 . 5 |
| | M n (万) | 2 . 5 |
| | T g (°C) | 5 3 |
| | m p (°C) | 1 6 8 |
| | 貯蔵弾性率 E' (G P a) 2 0 °C | 1 . 3 |

表 1 1

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 |
|-------------------|---|-----------|-----------|-----------|
| ポリマー | 使用ポリエステル | P L A | P L A | P L A |
| | 分子量(Mw/Mn)(万) | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 |
| | 仕込量 (重量部) | 8 5 | 8 5 | 8 0 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C - 1 | C - 2 | C - 3 |
| | 仕込量 (重量部) | 1 5 | 1 5 | 2 0 |
| ポリマー ブレンド物 | ブレンド物名 | P - 1 | P - 2 | P - 3 |
| | T g (°C) | 5 7 | 5 5 | 5 8 |
| | m p (°C) | 1 7 0 | 1 7 1 | 1 7 2 |
| | 貯蔵弾性率 (G P a) 2 0 °C | 1 . 5 | 1 . 1 | 0 . 9 |
| | I Z O D 衝撃強度 (K J / m ²) | 1 5 | 1 2 | 1 7 |
| 2 5 0 μ m フィルム | ヘイズ (%) | 1 0 | 1 2 | 1 5 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 3 1 | 0 . 3 0 | 0 . 3 3 |
| | ブリード開始日数 | 1 年以上 | 2 0 0 日 | 1 年以上 |

表 1 2

| | | 実施例 4 | 実施例 5 |
|------------------|---|-----------|-----------|
| ポリマー | 使用ポリエステル | P L A | P L A |
| | 分子量(Mw/Mn)(万) | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 |
| | 仕込量 (重量部) | 7 0 | 6 0 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C - 4 | C - 5 |
| | 仕込量 (重量部) | 3 0 | 4 0 |
| ポリマー ブレンド物 | ブレンド物名 | P - 4 | P - 5 |
| | T g (°C) | 5 7 | 5 0 |
| | m p (°C) | 1 7 2 | 1 6 5 |
| | 貯蔵弾性率 (G P a) 2 0 °C | 0 . 5 | 0 . 3 |
| | I Z O D 衝撃強度 (K J / m ²) | 4 5 | 破断せず |
| 2 5 0 μm フィルム | ヘイズ (%) | 1 7 | 2 2 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 9 2 | 1 . 0 1 |
| | ブリード開始日数 | 1 年以上 | 2 5 0 日 |

表 1 3

| | | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
|-------------------|---|-----------|-----------|------------|
| ポリマー | 使用ポリエステル | P L A | P L A | P H B |
| | 分子量 (M w/M n)(万) | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 | — |
| | 仕込量 (重量部) | 7 5 | 8 5 | 8 0 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C - 6 | C - 7 | C - 8 |
| | 仕込量 (重量部) | 2 5 | 1 5 | 2 0 |
| ポリマー ブレンド物 | 組成物名 | P - 6 | P - 7 | P - 8 |
| | T g (°C) | 5 7 | 5 7 | 5 0 |
| | m p (°C) | 1 5 2 | 1 5 4 | 1 6 8 |
| | 貯蔵弾性率 (G P a) 2 0 °C | 0 . 7 | 1 . 3 | 1 . 5 |
| | I Z O D 衝撃強度 (K J / m ²) | 3 5 . 1 | 1 2 . 7 | 1 3 . 0 |
| 2 5 0 μ m フィルム | ヘイズ (%) | 1 9 | 1 3 | <u>9 0</u> |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 5 0 | 0 . 4 1 | 0 . 4 0 |
| | ブリード開始日数 | 1 年以上 | 1 年以上 | 1 年以上 |

表 1 4

| | | 実施例 9 | 実施例 1 0 | 実施例 1 1 |
|------------------------------|---|-----------|-----------|-----------|
| ポリマー | 使用ポリエステル | P L A | P L A | P L A |
| | 分子量(Mw/Mn)(万) | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 |
| | 仕込量 (重量部) | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C - 9 | C - 1 0 | C - 1 1 |
| | 仕込量 (重量部) | 2 0 | 1 0 | 1 0 |
| ポリマー ブレンド物 | 組成物名 | P - 9 | P - 1 0 | P - 1 1 |
| | T g (°C) | 5 2 | 5 3 | 5 4 |
| | m p (°C) | 1 7 1 | 1 7 2 | 1 7 0 |
| | 貯蔵弾性率 (G P a) 2 0 °C | 1 . 8 | 2 . 2 | 2 . 4 |
| | I Z O D 衝撃強度 (K J / m ²) | 1 0 . 0 | 1 5 . 1 | 1 4 . 2 |
| 2 5 0 μ m フィルム | ヘイズ (%) | 9 | 9 | 1 0 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 4 3 | 0 . 4 8 | 0 . 3 9 |
| | ブリード開始日数 | 1 年以上 | 1 年以上 | 1 年以上 |
| 1 5 0 μ m 2 軸延伸フィル ム | ヘイズ (%) | 7 | 7 | 8 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 4 0 | 0 . 4 5 | 0 . 3 8 |
| 3 5 μ m 2 軸延伸熱セッ トフィルム | ヘイズ (%) | 3 | 2 | 3 |
| | フィルムバ [°] 外(J) | 1 . 6 | 1 . 7 | 2 . 5 |

表 1 5

| | | 実施例 1 2 | 実施例 1 3 | 実施例 1 4 |
|------------------------------|---|-----------|-----------|-----------|
| ポリマー | 使用ポリエステル | P L A | P L A | P L A |
| | 分子量(Mw/Mn)(万) | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 |
| | 仕込量 (重量部) | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C - 1 2 | C - 1 3 | C - 1 4 |
| | 仕込量 (重量部) | 1 0 | 2 0 | 3 0 |
| ポリマー ブレンド物 | 組成物名 | P - 1 2 | P - 1 3 | P - 1 4 |
| | T g (°C) | 5 1 | 5 0 | 5 0 |
| | m p (°C) | 1 6 8 | 1 6 8 | 1 6 9 |
| | 貯蔵弾性率 (G P a) 2 0 °C | 2 . 3 | 1 . 6 | 2 . 1 |
| | I Z O D 衝撃強度 (K J / m ²) | 1 2 . 0 | 9 . 1 | 1 0 . 0 |
| 2 5 0 μ m フィルム | ヘイズ (%) | 8 | 3 | 2 7 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 4 1 | 0 . 5 0 | 0 . 6 2 |
| | ブリード開始日数 | 1 年以上 | 1 年以上 | 1 年以上 |
| 1 5 0 μ m 2 軸延伸フィル ム | ヘイズ (%) | 7 | 2 | 2 0 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 3 9 | 0 . 5 0 | 0 . 6 1 |
| 3 5 μ m 2 軸延伸熱セッ トフィルム | ヘイズ (%) | 3 | 1 | 1 0 |
| | フィルムインパクト(J) | 1 . 7 | 2 . 2 | 2 . 5 |

表 1 6

| | | |
|-----------------------------|---|-----------|
| | | 実施例 1 5 |
| ポリマー | 使用ポリエステル | P L A |
| | 分子量(Mw/Mn)(万) | 2 5 / 1 6 |
| | 仕込量 (重量部) | 1 0 0 |
| 耐衝撃性 付与剤 | ポリマー名 | C - 1 5 |
| | 仕込量 (重量部) | 1 9 |
| ポリマー ブレンド物 | 組成物名 | P - 1 5 |
| | T g (°C) | 5 0 |
| | m p (°C) | 1 6 7 |
| | 貯蔵弾性率 (G P a) 2 0 °C | 2 . 6 |
| | I Z O D 衝撃強度 (K J / m ²) | 9 . 0 |
| 2 5 0 μm フィルム | ヘイズ (%) | 3 5 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 1 9 |
| | ブリード開始日数 | 7 0 日 |
| 1 5 0 μm 2 軸延伸フィル ム | ヘイズ (%) | 3 0 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 1 5 |
| 3 5 μm 2 軸延伸熱セッ トフィルム | ヘイズ (%) | 2 1 |
| | フィルムバ ^o 外(J) | 1 . 1 |

表 1 7

| | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|-----------------------------------|---|-----------|-----------|-----------|-------------|
| ポリマー | ポリマー名 | P L A | P L A | P L A | P L A |
| | Mw/Mn(万) | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 | 2 5 / 1 6 |
| | 仕込量(重量部) | 8 0 | 8 0 | 8 0 | 8 0 |
| 可塑剤 | 構造 | P G - A A | P G - A A | P C L | P G - S e A |
| | 仕込量(重量部) | 2 0 | 2 0 | 2 0 | 2 0 |
| | Mw (万) | 0 . 3 | 3 . 5 | 1 | 1 . 8 |
| | Mn (万) | 0 . 2 | 2 . 2 | 0 . 8 | 1 . 2 |
| ポリマー ブレンド物 | T g | 2 9 | 3 2 | 4 0 | 4 7 |
| | m p (°C) | 1 6 5 | 1 6 6 | 1 6 9 | 1 5 5 |
| | 貯蔵弾性率 (G P a) 2 0 °C | 2 . 9 | 2 . 8 | 2 . 5 | 2 . 9 |
| | I Z O D 衝撃強 度(K J / m ²) | 2 . 5 | 2 . 6 | 5 . 5 | 3 . 0 |
| 2 5 0 μ m フィルム | ヘイズ (%) | 1 0 | 1 0 | 4 5 | 6 5 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 1 0 | 0 . 1 3 | 0 . 1 2 | 0 . 1 2 |
| | ブリード開始日 数 | 1 0 日 | 1 0 日 | 6 0 日 | 1 日 |
| 1 5 0 μ m 2 軸延伸フ ィルム | ヘイズ (%) | 9 | 1 0 | 4 5 | 5 9 |
| | デュポン衝撃値 (J) | 0 . 1 0 | 0 . 1 2 | 0 . 1 1 | 0 . 1 3 |
| 3 5 μ m 2 軸延伸熱 セットフィ ィルム | ヘイズ (%) | 2 | 2 | 1 2 | 1 6 |
| | フィルムバ ^o 外(J) | 0 . 9 | 0 . 9 | 0 . 9 | 0 . 6 |

表 1 8

| | | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------|--------|-----------|
| ポリマー | ポリマー名 | P L A | P H B | P L A |
| | Mw/Mn (万) | 2 5 / 1 6 | 未測定 | 2 5 / 1 6 |
| | 仕込量 (重量部) | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| 可塑剤 | 構造 | — | — | LA-PG-SeA |
| | 仕込量(重量部) | 0 | 0 | 1 9 |
| | Mw (万) | — | — | 3. 9 |
| | Mn (万) | — | — | 2. 4 |
| ポリマー 物性 | Tg | 6 0 | 4 8 | 4 2 |
| | mp (°C) | 1 7 5 | 1 6 8 | 1 6 4 |
| | 貯蔵弾性率 (GPa) 20°C | 3. 5 | 2. 9 | 2. 7 |
| | IZOD 衝撃強度 (KJ/m ²) | 2. 0 | 4. 3 | 2. 5 |
| 250 μm フィルム | ヘイズ (%) | 2. 0 | 9 5 | 5 2 |
| | デュポン衝撃値(J) | 0. 1 0 | 0. 1 7 | 0. 1 3 |
| | ブリード開始日数 | — | — | 2 0 日 |
| 150 μm 2 軸延伸フィルム | ヘイズ (%) | 1. 7 | 8 1 | 3 9 |
| | デュポン衝撃値(J) | 0. 1 2 | 0. 1 6 | 0. 1 4 |
| 35 μm 2 軸延伸 熱セットフィルム | ヘイズ (%) | 0. 4 | 2 1 | 2 0 |
| | フィルムバグ(J) | 0. 7 | 0. 9 | 0. 7 |

表 1 9

| | | 製造例 1 | 製造例 6 |
|-----------------|--------------|--|--------------------------------|
| ポリエステル | ジオール | P G | E G 1, 6 H D |
| | 化学シフト | 1.25 (d) 4.21(m) 5.05(m) | 1.40(br) 2.05(m) 4.01(t) |
| | モル% | 1 9. 5 | 1 5. 7 |
| | ジカルボン酸 | D A | D A C H D A |
| | 化学シフト | 0.87(br) 1.26(br) 1.52(br) 2.32(t) 6.79(m) | 0.5~2.5(br) 3.1(br) |
| | モル% | 1 9. 5 | 1 5. 7 |
| ポリ乳酸 | 化学シフト | 1.56(d) 5.01(q) | 1.56(d) 5.01(q) |
| | モル% | 8 0. 5 | 8 4. 3 |
| ポリエステル ／ポリ乳酸 | 重量比 (実測値) | 5 1 / 4 9 | 3 9 / 6 1 |

本発明の耐衝撃性付与剤は、ポリ乳酸（島津製作所社製「ラクティ」）に添加した場合、アイゾット衝撃強度が $9 \text{ KJ} / \text{m}^2$ と、最高で非破断もしくは $40 \text{ KJ} / \text{m}^2$ 以上の耐衝撃値を示した。その他のポリヒドロキシカルボン酸であるポリヒドロキシブチレート（モンサント社製バイオポール）に添加した場合、 $6 \text{ KJ} / \text{m}^2$ 以上、最高でも非破断もしくは $40 \text{ KJ} / \text{m}^2$ 以上の耐衝撃値を示した。

一方、比較例は、一般の可塑剤とポリ乳酸の混練組成物であり、耐衝撃性は大きくなく、 T_g の低下や保存安定性の低下、透明性の低下を伴うものが多い。これからの結果から、本発明の衝撃強度付与剤が、従来の可塑剤と比較して、優れた性能を有することが明らかである。

産業上の利用可能性

本発明の耐衝撃性付与剤は、ポリヒドロキシカルボン酸に添加することにより、ブリードアウトを起こしにくく、透明性を維持しつつ、優れた柔軟性及び耐衝撃

性を付与することができる。また、本発明の耐衝撃性付与剤（IV）及びポリヒドロキシカルボン酸（V）を含有するポリエステル組成物（VI）は、耐衝撃性付与剤（IV）のブリードアウトが少なく、透明性、柔軟性及び耐衝撃性に優れたものである。さらに、本発明のポリエステル組成物（VI）からなる成形品及びフィルムは、それぞれ、耐衝撃性付与剤（IV）のブリードアウトが少なく、透明性、柔軟性及び耐衝撃性に優れたものである。

請求の範囲

1. 乳酸単位 (I) 及びポリエステル単位 (II) を重量比で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲で有し、重量平均分子量が 10,000 以上で、かつ、ガラス転移温度が 60℃ 以下である乳酸系ポリエステル (III) からなることを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸用の耐衝撃性付与剤。
2. 乳酸系ポリエステル (III) が、その 20℃ における貯蔵弾性率が 2.5 ギガ・パスカル以下のものである請求の範囲第 1 項記載の耐衝撃性付与剤。
3. 乳酸系ポリエステル (III) が、その重量平均分子量が 20,000 ~ 200,000 の範囲にあるものである請求の範囲第 1 項記載の耐衝撃性付与剤。
4. 乳酸系ポリエステル (III) が、乳酸成分 (I') と、ジカルボン酸 (A) 及びジオール (B) からなるポリエステル成分 (II') とを重量比で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲で反応させた反応生成物である請求の範囲第 1 項記載の耐衝撃性付与剤。
5. ジカルボン酸 (A) の合計量に対する脂肪族ジカルボン酸の割合が 30 ~ 100 重量% の範囲にあり、かつ、ジオール (B) の合計量に対する脂肪族ジオールの割合が 40 ~ 100 重量% の範囲にある請求の範囲第 4 項記載の耐衝撃性付与剤。
6. ジカルボン酸 (A) が炭素原子数 20 ~ 45 のジカルボン酸を含有する請求の範囲第 4 項記載の耐衝撃性付与剤。
7. 炭素原子数 20 ~ 45 のジカルボン酸がダイマー酸である請求の範囲第 6 項記載の耐衝撃性付与剤。
8. ジオール (B) が炭素原子数 20 ~ 45 のジオールを含有する請求の範囲第 4 項記載の耐衝撃性付与剤。
9. 炭素原子数 20 ~ 45 のジオールがダイマージオールである請求の範囲第 8 項記載の耐衝撃性付与剤。
10. 乳酸成分 (I') 中の L 体と D 体の比率 (L/D 比) 又は D 体と L 体の比率 (D/L 比) が重量比で 100/0 ~ 90/10 の範囲にある請求の範囲第 4 項記載の耐衝撃性付与剤。

11. ポリヒドロキシカルボン酸 (V) 及び耐衝撃性付与剤 (IV) を含有し、耐衝撃性付与剤 (IV) が乳酸単位 (I) 及びポリエステル単位 (II) を重量比で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲で有し、重量平均分子量が 10,000 以上で、かつ、ガラス転移温度が 60℃ 以下である乳酸系ポリエステル (III) からなることを特徴とするポリエステル組成物。

12. 乳酸系ポリエステル (III) とポリヒドロキシカルボン酸 (V) との割合が重量比で 3 : 97 ~ 70 : 30 の範囲にある請求の範囲第 11 項記載のポリエステル組成物。

13. 乳酸系ポリエステル (III) が、その 20℃ における貯蔵弾性率が 2.5 ギガ・パスカル以下のあるものである請求の範囲第 11 項記載のポリエステル組成物。

14. 乳酸系ポリエステル (III) が、その重量平均分子量が 20,000 ~ 200,000 の範囲にあるものである請求の範囲第 11 項記載のポリエステル組成物。

15. ポリヒドロキシカルボン酸 (V) が、その重量平均分子量が 50,000 以上のものである請求の範囲第 11 項記載のポリエステル組成物。

16. ポリエステル組成物のガラス転移温度 (T_g) が 50℃ 以上である請求の範囲第 11 項記載のポリエステル組成物。

17. 日本工業規格 (JIS) の K 7110 に規定されたアイゾット (IZOD) 衝撃試験法による衝撃強度が 3 kJ/m² 以上である請求の範囲第 11 項記載のポリエステル組成物。

18. 請求の範囲第 11 項記載のポリエステル組成物からなる成形品。

19. 請求の範囲第 11 項記載のポリエステル組成物からなるフィルム。

20. ポリエステル組成物を、そのガラス転移温度 (T_g) から ($T_g + 50$)℃ の温度範囲で延伸して得られる請求の範囲第 19 項記載のフィルム。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/02, C08J5/00 CFD, C08J5/18 CFD, C08L67/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP, 8-283557, A (株式会社島津製作所)、 29. 10月. 1996 (29. 10. 96)、第2頁左欄第2行 -第7行、第2頁左欄第17行-第20行、第3頁左欄第48行- 同頁右欄第30行 (ファミリーなし) | 1-6、8、 10-20 |
| A | | 7、9 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

1
2
3
4

4

3